# Untersuchungen über Furoxane.

## Inaugural-Dissertation

zur

**Erlangung der Doktorwürde**

der

**hohen philosophischen Fakultät (Sektion II)**

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität

zu München

ACAD. LUDOVIC. BIBL.

vorgelegt im Mai 1909 von

**Erwin Gmelin**

aus München.

**Erlangen 1909.**

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Dem Andenken meines Urgrossvaters

# Leopold Gmelin

Professor der Chemie zu Heidelberg 1814—1851.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München ausgeführt.

Meinen hochverehrten Lehrern

Herrn Privatdozent Dr. H. Wieland,

der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und mich bei ihrer Ausführung jederzeit in freundlichster Weise unterstützte, und

Seiner Exzellenz Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf Ritter von Baeyer

spreche ich auch an dieser Stelle für ihre Anteilnahme an meinem Studiengange meinen ergebensten Dank aus.

# Inhalt:


Seite

Einleitung . . . . . 1

A. Theoretischer Teil: . . . . . 5

I. Der Abbau des Furoxandicarbonesters . . . . . 5

1. unter Erhaltung des Furoxanringes . . . . . 5

2. unter Aufspaltung des Furoxanringes . . . . . 8

3. Uebergang zur Indigogruppe . . . . . 20

II. Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Furoxane 23

1. Furoxandicarbonester . . . . . 23

2. Dibenzoylfuroxan . . . . . 33

Uebersicht über den Abbau des Furoxandicarbonesters . . . 41

B. Experimenteller Teil: . . . . . 42

I. Abbau des Furoxandicarbonesters . . . . . 42

a) durch Alkalien (Isonitrosomalonhydroxamsäure) . . 42

b) durch aromatische Amine (substituierte Isonitroso-malonsäureamidoxime) . . . . . 53

c) Uebergang in die Indigoreihe . . . . . 63

1. über $\alpha$ Isatoxim zum Indigo . . . . . 63

2. über p Methoxy$\alpha$isatoxim zum Di-p-methoxyindigo 66

d) Furoxandicarbonester und concentrierte Schwefelsäure 69

II. Amido-isonitroso-isoxazolone und Amido-isonitroso-isoxazole . . . . . 72

a) Amido-isonitroso-isoxazolon und sein Abbau . . . 72

b) substituierte Amido-isonitroso-isoxazolone . . . . 77

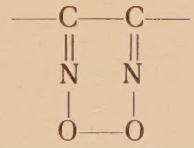
c) Dibenzoylfuroxan und Anilin . . . . . 83

Digitized by the Internet Archive
in 2026

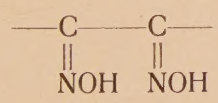
https://archive.org/details/IA41548314_0042

## Einleitung.

Bei den vielen und mannigfachen Untersuchungen, die über Glyoximperoxyde (oder Azdioxazine) schon unternommen worden sind, ist bis vor kurzem kaum einmal die Frage nach ihrer Konstitution kritisch diskutiert worden. Nachdem man den Komplex $C_2N_2O_2$ als einen für sich geschlossenen, heterocyclischen Ring erkannt, nachdem man die Stellung der Kohlenstoff- wie der Stickstoffatome zu einander auf dem Wege des Aufbaues festgelegt hatte, nahm man allgemein die Peroxydstruktur des Ringes



als richtig an, wobei man freilich den Beweis für die Stellung der Sauerstoffatome schuldig geblieben war. Die Anordnung der letzteren schien allerdings durch die von Angeli[1]) entdeckte Reduktion der Glyoximperoxyde zu den entsprechenden Glyoximen

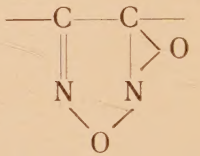


eine folgerichtige Erklärung zu finden.

---

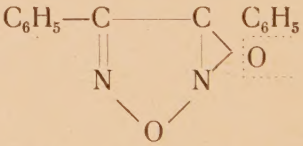
[1]) G. 23, 1, 420 [1893].

In ein neues Stadium trat dann die Erforschung dieser interessanten Verbindungen, als Wieland gelegentlich einer Arbeit über Pseudonitrosite[1]) an der Peroxydstruktur zweifelnd, eine neue Konstitutionsmöglichkeit erörterte, für die er alsbald in Gemeinschaft mit Semper[2]) eine Reihe von Beweisen beizubringen vermochte, welche die Auffassung einer asymmetrischen Ringstruktur, von ihm als „Furoxan" bezeichnet

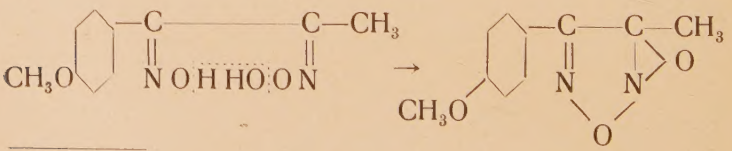


nicht mehr von der Hand weisen liessen.

Vor allem wurde der Angeli'schen Reduktion des Ringes zum Glyoximtypus seine Reduktionsmöglichkeit zum Furazan entgegengehalten, die am Beispiel des Diphenylfuroxans in die Erscheinung getreten war.

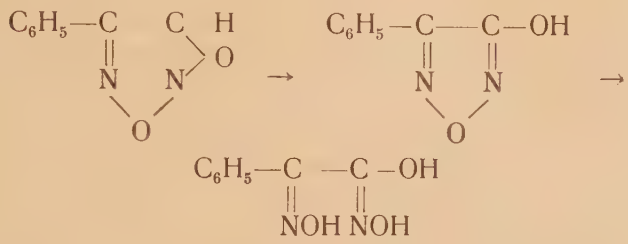


War damit schon ein deutlicher Hinweis auf eine asymmetrische Struktur gegeben, so bewies neben der Entstehung eines solchen „Peroxyds" aus dem Anetholnitroxim[3])



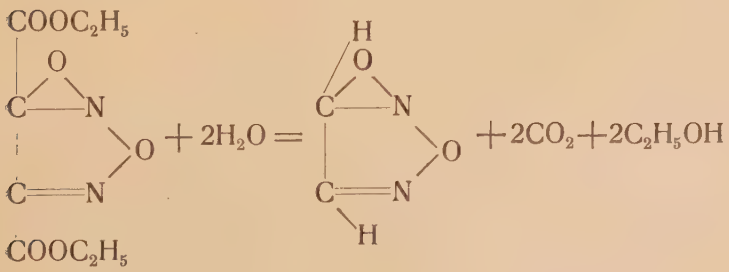
[1]) A. 329, 241.
[2]) A. 358, 36.
[3]) Tönnies B. 13, 1845. Boeris G. 23, 2, 167.

vor allem der alkalische Abbau des Monophenylfuroxans zur Genüge die Sonderstellung des extranuclear gebundenen Sauerstoffs. Dabei wurde zuerst der äussere Ring des Furoxans geöffnet und das so entstandene Oxyfurazan durch weitere Einwirkung von Alkali zur entsprechenden Hydroxamsäure aufgespalten:



Mit diesen in der aromatisch substituierten Reihe gesammelten Erfahrungen ausgerüstet, traten dann Wieland und Semper an den meist bearbeiteten, präparativ leicht zugänglichen Vertreter der aliphatisch substituierten Reihe, den Furoxandicarbonester heran, um auch hier ein analoges Verhalten des heterocyclischen Ringsystems nachzuweisen.

Den zu diesem Zweck von den Genannten begonnenen Abbau des Esters durchzuführen, war der Hauptzweck der vorliegenden Arbeit. Es galt einerseits die Furoxanformel auch hier zu bestätigen, andererseits unter Erhaltung des Ringes eventuell zum freien Furoxan selbst vorzudringen:



Dieses letztere, schon mehrfach auf anderen Wegen [1]) angestrebte Ziel ist in unserem Falle dadurch in die Ferne gerückt worden, dass der Abbau des Esters noch anderweitig sehr viel des Interessanten und Aufklärenswerten bot. Mehrmals gewährte dabei die Bearbeitung des Gebietes einen Einblick in verschiedene, bis jetzt rätselhaft gebliebene Reaktionen, deren Verlauf nunmehr klargestellt werden konnte. Gestattete die stufenweise Zerlegung des Esters mit Säuren wie mit Alkalien einen gründlichen Einblick in den Aufbau desselben, so liess die Einwirkung von Ammoniak zu Verbindungen gelangen, deren Entstehung wieder deutlich den schon des öfteren in Erscheinung getretenen, nahen Zusammenhang zwischen Furoxanen und Knallsäure [2]) beziehungsweise deren Polymerisationsprodukten erkennen liess.

Demgemäss gliedert sich die vorliegende Arbeit in zwei Abschnitte. Im ersten soll der bis zu monocarbonidischen Spaltstücken durchgeführte Abbau des Esters behandelt werden, im zweiten die Einwirkung von Ammoniak und Aminen ihren Platz finden.

---

[1]) Bevor die Konstitution der Knallsäure durch Nef (A. 280, 303) einwandfrei bewiesen war, trachtete man vor allem deshalb nach der Isolierung des freien Furoxans (Glyoximperoxyds), weil man in ihm die Knallsäure selbst vermutete (s. a. Hollemann R. 10, 65; 11, 273; B. 26, 1403. Scholl B. 23, 3505).

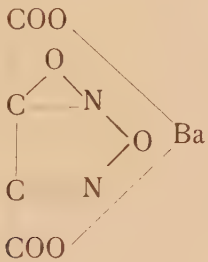
[2]) Scholl B. 23, 3506; s. a. Kékulé A. 105, 279.

# A. Theoretischer Teil.

## I. Der Abbau des Furoxandicarbonesters.

### 1. Unter Erhaltung des Furoxanringes.

Der successive Abbau des Esters begann mit der von Wieland und Semper[1]) gemachten Entdeckung des furoxandicarbonsauren Baryums:




Dieses Salz bildete ein ebenso bequemes als leicht darstellbares Ausgangsmaterial für alle weiteren, den Abbau betreffenden Umsetzungen.

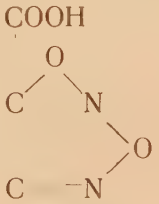
Zunächst galt es, daraus die freie, noch unbekannte Furoxandicarbonsäure zu isolieren. Die zahlreichen, in dieser Richtung von den Genannten, wie auch im Verlaufe dieser Arbeit unternommenen Versuche scheiterten an der hohen Zersetzlichkeit dieser Säure.

Inzwischen war eine Annalenarbeit von Jovitschitsch[2]) erschienen, in welcher der Verfasser neben anderen Produkten auch die Dicarbonsäure erhalten

[1]) L. Semper Dissertation, München 1907. S. 44.

[2]) A. 347. 233.

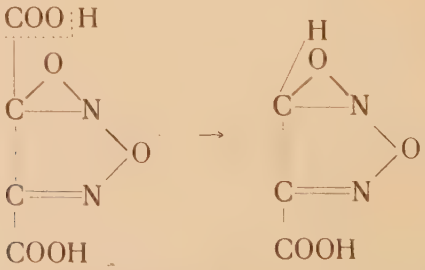
haben wollte, auf einem Wege freilich, der nach meinen Erfahrungen kaum zum Ziele führen konnte. Eine experimentelle Nachprüfung seiner Angaben hat denn auch deutlich gezeigt, dass hier nicht die Dicarbonsäure, sondern eine schon vier Jahre vorher von Bouveault und Bongert[1]) erhaltene Verbindung entstanden war. Die von Jovitschitsch durch Einwirkung von concentrierter Schwefelsäure auf den Ester bezweckte, doppelseitige Verseifung war nur einseitig verlaufen:



$COOC_2H_5$

Dieser Monoäthylester fügt sich in den Abbau des Dicarbonesters als erste Stufe ein.

Wie Wieland und Semper[2]) gezeigt haben, beruht die grosse Unbeständigkeit der Dicarbonsäure auf der Tendenz, Kohlensäure abspaltend in die Furoxanmonocarbonsäure



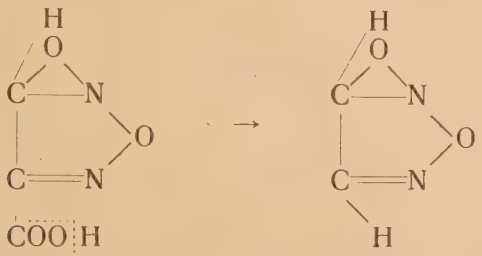
überzugehen, die ihrerseits auch noch ein sehr labiles Gebilde darstellt und deshalb nur unter erheblichen experimentellen Schwierigkeiten zu erhalten ist.

[1]) Bl. 27, 1168, (1902).

[2]) Semper, Dissertation. München 1907. S. 45.

Die Neigung des nur mehr einseitig belasteten Ringes zur Aufspaltung, aus der aromatisch-substituierten Reihe bekannt [1]), findet sich hier in erhöhtem Masse. Schon bei längerer Berührung mit Wasser stellt sich die offene Kette her und lässt damit erst zu beständigeren Verbindungen gelangen.

Diese Tatsachen schränkten die Hoffnung, das vielgesuchte Furoxan selbst



zu erhalten, erheblich ein. Wenn überhaupt ein weiterer Abbau der Furoxanmonocarbonsäure unter Ringerhaltung ermöglicht werden konnte, so war dies auf saurem Wege, da der Furoxankomplex, wie schon aus der Darstellung der Monocarbonsäure hervorgeht, sich gegen Säuren immerhin relativ beständig zeigt. Essigsäureanhydrid, das in anderen, später zu besprechenden Fällen eine glatte Kohlensäureabspaltung auslöst, bewirkt jedoch hier vollständige Zersprengung unter Bildung von Blausäure.

Das hiebei vielleicht intermediär auftretende Monoxim der Kohlensäure ist nicht angetroffen worden, es zerfällt offenbar gleich wieder.

Nach diesen Erfahrungen wurde vorerst auf die Gewinnung des freien Furoxans verzichtet. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass der saure Abbau des Furoxandicarbonamids oder einer der Carbonsäuren unter ganz besonderen Bedingungen dieses Ziel noch erreichen lässt.

---

[1]) Wieland und Semper A. 358, 47.

Bei der ausserordentlichen Unbeständigkeit des Furoxanrings, die bei allen Reaktionen mehr oder minder zu Tage getreten ist, muss es als unmöglich bezeichnet werden, dass Jovitschitsch in der schon zitierten Abhandlung durch Einwirkung von Alkali auf den Furoxandicarbonester[1]) zur Furoxanmonocarbonsäure, ja sogar zum Furoxan selbst vorgedrungen sei. Den von ihm durch Fällung mit Silbernitrat erhaltenen Silbersalzen liegen zweifellos Gemische zu Grunde, über deren Natur die vom genannten Autor gemachten Silber- und Stickstoffbestimmungen nichts aussagen können.

### 2. Abbau des Furoxandicarbonesters unter Aufspaltung des Ringes.

Ist, wie wir gesehen haben, der heterocyclische Ring gegen Säuren relativ widerstandsfähig, so erweist er sich gegen alkalische Behandlung als äusserst empfindlich; es gelingt daher nicht, Alkalisalze der Furoxandicarbonsäure darzustellen. Alkalien setzen unter allen Umständen gleich einen Abbau in Gang, der bisweilen bis zur vollständigen Zertrümmerung des Moleküls fortschreitet. Wenn demnach Pröpper[2]), der Entdecker des Furoxandicarbonesters, den er damals für Isonitrosoessigester hielt, Alkalisalze, wie auch ein Ammonsalz des Dicarbonsäureesters erhalten haben will und Cramer[3]) späterhin diese Angaben bestätigt mit der Be-

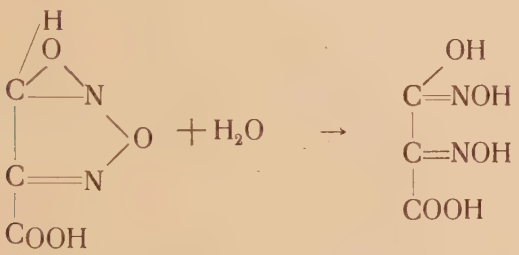
[1]) A. 347, 241. Das aus der Reaktion von concentrierter Schwefelsäure auf den Ester als Nebenprodukt hervorgehende „wohlriechende Öl“ ist, wie im experimentellen Teil gezeigt werden wird, in der Tat der Hauptsache nach nichts anderes als unveränderter Ester.

[2]) A. 222, 53—56.

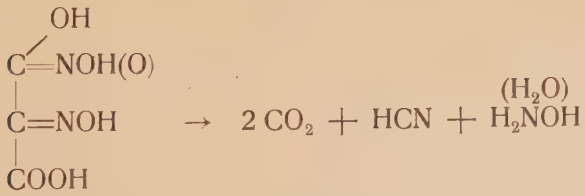
[3]) B. 25, 720. Vgl. auch Bouveault und Bongert Bl 27 1164; Beckh B. 30, 156; Wahl C.R. 143, 56.

merkung, er habe aus dieser Salzen den Ester regenerieren können, so dürfte dies wohl auf einem Irrtum beruhen, umsomehr als Wieland und Semper[1]) bei einer Nachprüfung entschieden widersprechende Resultate fanden.

In gleicher Weise wie Alkalien wirkt Baryt im Ueberschuss, nur haben wir bei Anwendung dieses Agens den Vorteil, dass der Abbau infolge Schwerlöslichkeit des hier entstehenden Salzes auf der nächsttieferen Stufe festgehalten wird. Die Zersetzung führt über die Di- und Monocarbonsäure durch Ringaufspaltung zu einer neuen Verbindung, der Isonitrosomalonhydroxamsäure



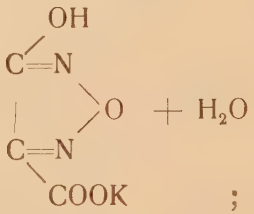
Versuche, diese neue Säure weiter abzubauen, führten beim Kochen mit Mineralsäuren zu Sprengstücken mit nur einem Kohlenstoffatom, nämlich Kohlensäure und Blausäure, daneben entstand Hydroxylamin. Die Zersetzung war also in gleicher Weise verlaufen, wie die von Baeyer[2]) für Isonitrosomalonsäure beschriebene:



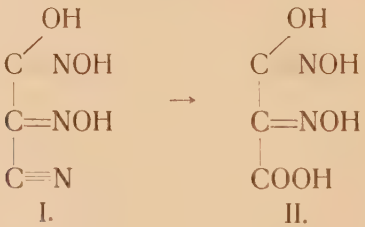
[1]) Privatmitteilung von Herrn Dr. Wieland.

[2]) A. 131, 293.

Die Isonitrosomalonhydroxamsäure hat schon Nef[1]) in Form ihres sauren Kaliumsalzes erhalten durch alkalische Verseifung seiner Cyanisonitrosoacethydroxamsäure (I.). Zwar glaubte er saures oxyfurazancarbonsaures Kalium vor sich zu haben, dem er, um den gefundenen Analysenwerten gerecht zu werden, ein Kristallwasser beifügen musste:



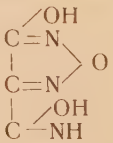
indessen beweist die von ihm erwähnte, blutrote Eisenchloridreaktion, die nach Hantzsch und Urbahn[2]) bei der Oxyfurazancarbonsäure vollständig ausbleibt, dass hier nichts anderes vorliegen konnte als meine Hydroxamsäure[3]):



[1]) A. 280, 325 und 328.

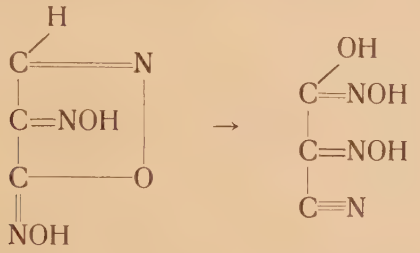
[2]) B. 28, 759.

[3]) Damit wird auch die Nef'sche Auslegung der Ehrenbergschen Isofulminursäure als eines Oxyfurazancarbonamids:



hinfällig; denn auch sie gibt starke Eisenchloridreaktion.

Die Nef'sche Cyanisonitrosoacethydroxamsäure, selbst ein Polymerisationsprodukt der Knallsäure, steht zur Gruppe der Fulminursäuren in naher Beziehung. Erst kürzlich ist sie von Wieland und Hess[1]) aus der Scholvien'schen „Isocyanursäure" (= Metafulminursäure) beim Kochen mit Wasser erhalten worden:



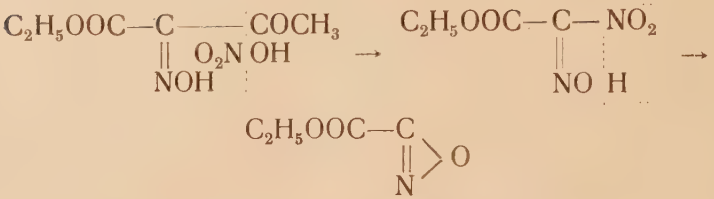
Scholvien's Säure (Formel von Wieland u. Hess) → Nef's Säure

Auch der Ehrenberg'schen[3]) Isofulminursäure, deren Konstitution noch der Aufklärung harrt, ist sie verwandt; denn diese geht ebenso unter gewissen Bedingungen aus Scholvien's Säure hervor. Da nun Nef's Säure einfach das Nitril der Isonitrosomalonhydroxamsäure darstellt, so ergiebt sich für diese eine gewisse Bedeutung in der Chemie der polymeren Knallsäuren, ja man könnte sie geradezu als deren Grundsubstanz bezeichnen.

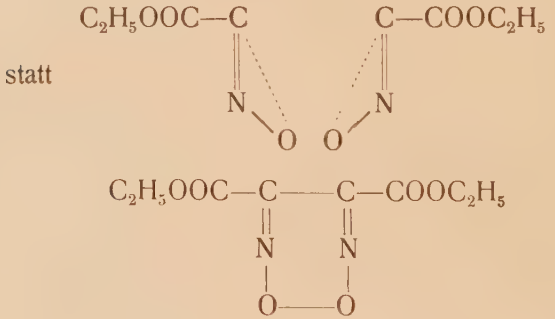
Zur Beantwortung der Frage, inwiefern nun die Entstehung der Isonitrosomalonhydroxamsäure einen weiteren Beweis für die neue Auffassung des Furoxanringes liefert, bedarf es eines kurzen Rückblickes auf die Bildungsweise des Dicarbonesters: Vom Acetessigester ausgehend entsteht dieser über den Isonitrosoacetessig-

[1]) B. 42, 1346.
[2]) J. pr. Ch. 32, 464.
[3]) Ebenda 30, 55.

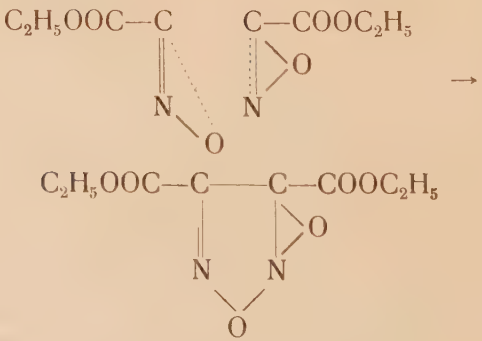
ester, die Essigesternitrolsäure,[1]) das Essigesternitriloxyd:



Es liegt nun nichts im Wege, anzunehmen, dass beim Zusammentreten zweier Moleküle Nitriloxyd statt Aufspaltung beider Nitriloxydringe und Bildung des Peroxyds, eben nur der eine Dreiring geöffnet wird, um sich an die Stickstoff-Kohlenstoffdoppelbindung des anderen anzulagern:



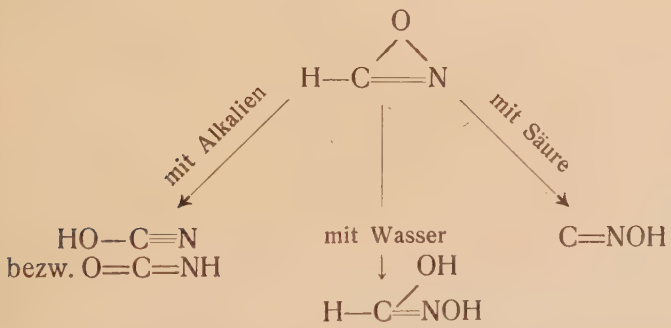
in folgender Weise:



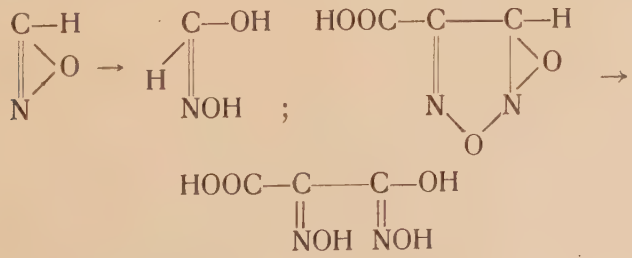
[1]) Jovitschitsch B. 35. 151.

Damit wäre auf der einen Seite des Furoxanringes der Nitriloxydkomplex gewissermassen erhalten geblieben und es müssten sich auch seine Eigenschaften wiederfinden lassen.

Genaueres über die Reaktionen der Nitriloxyde und ihre Umlagerungsfähigkeit haben uns die neuesten Arbeiten von Wieland[1]) erfahren lassen. Aus diesen geht unter anderem hervor, dass das einfachste Nitriloxyd, das Formonitriloxyd durch Einwirkung von Säuren in Knallsäure, durch Behandlung mit Alkalien in Cyansäure bezw. Isocyansäure umgelagert wird, während unter geeigneten Umständen eine Addition der Komponenten des Wassers zum Typus der Hydroxamsäure führt:

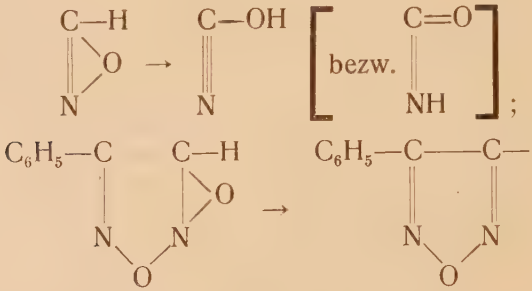



Diesem letzteren Fall ganz analog ist der Uebergang der Furoxanmonocarbonsäure in Isonitrosomalonhydroxamsäure:



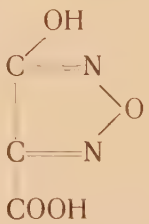

[1]) B. 40, 1667; 40, 418; 42, 803.

Die von Wieland und Semper[1]) entdeckte Umwandlung des Phenylfuroxans in Phenyloxyfurazan entspricht dann dem Schritt vom Formonitriloxyd zur Cyansäure, die sich freilich im Alkalisalz als Isocyansäure findet:




Diese Analogien dürften genügen, auch hier die Brauchbarkeit der neuen Furoxanformel zu erweisen.

Die Stufe des Oxyfurazans in Form der von Hantzsch und Urbahn[2]) entdeckten Oxyfurazancarbonsäure



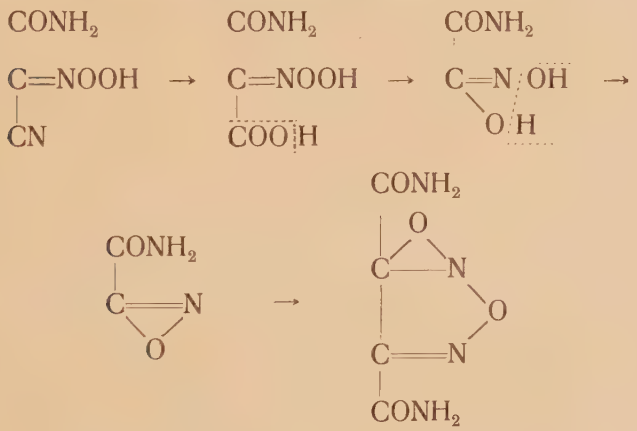

ist beim Abbau des Dicarbonesters nicht angetroffen worden, ob sie intermediär entsteht, scheint fraglich, da sie gegen Alkalien beständig ist und nur unter besonderen Umständen Ringaufspaltung erleidet. Dass hiebei meine Isonitrosomalonhydroxamsäure entstehen könne, haben schon die oben Genannten in Erwägung gezogen.

[1]) A. 358, 47.
[2]) B. 28, 765.

## Abbau des Furoxandicarbonamids zur Isonitrosomalonhydroxamsäure.

(Konstitutionsbeweis).

Vor mehr als zwanzig Jahren hat Steiner[1]) durch Einwirkung von concentrierter Schwefelsäure auf das Ammoniumsalz der Liebig'schen Fulminursäure einen Körper vom Schmelzpunkt 216° und der empirischen Zusammensetzung (CNOH)x erhalten, den er als polymeres Nitroacetonitril ansah. Erst Ulpiani[2]) hat eine Erklärung für diese komplizierte Reaktion gefunden, dahingehend, dass unter Verseifung der Cyangruppe, Abspaltung von Kohlensäure, Umwandlung des restierenden (aci) Nitrokörpers zur Hydroxamsäure und Anhydrisierung derselben Nitriloxyd entsteht, das dann die schon mehrfach berührte Dimerisation zum Furoxan erfährt:

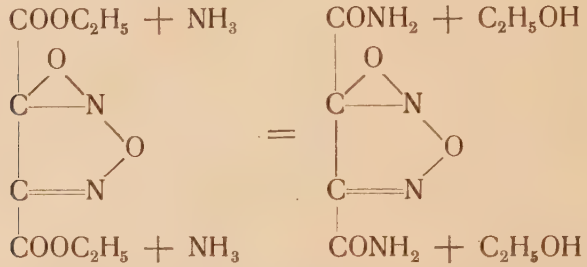


Ulpiani, der diese Erklärung aus einer schon vorher mit Ferretti[3]) durch Einwirkung von concentrierter Schwefelsäure auf Nitromalonamid ausgeführten,

---

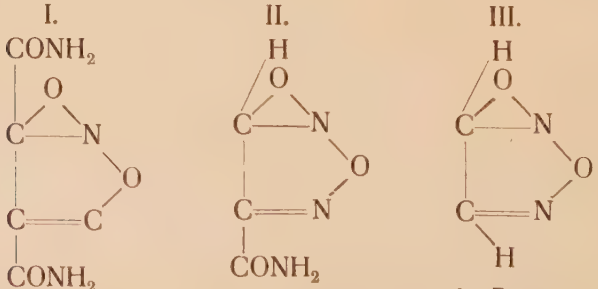
[1]) B. 9, 785.
[2]) G. 35, [2] 13 (1905).
[3]) G. 32, 1, 205.

analog verlaufenen Reaktion herleitete, zeigte ferner die Entstehung des gleichen Körpers aus dem Furoxandicarbonester und Ammoniak



eine Reaktion, die übrigens auch schon Bouveault und Bongert[1]) ausgeführt hatten.

Die Konstitution des Diamids, die durch die vorerwähnten Bildungsweisen gesichert schien, hat nun neuerdings Wahl[2]) angezweifelt, er zieht noch zwei weitere Möglichkeiten in Erwägung, die er sich durch partielle Abspaltung der Carbamidgruppen (wohl in Form von Kohlensäure und Ammoniak) aus dem Diamid entstanden denkt:



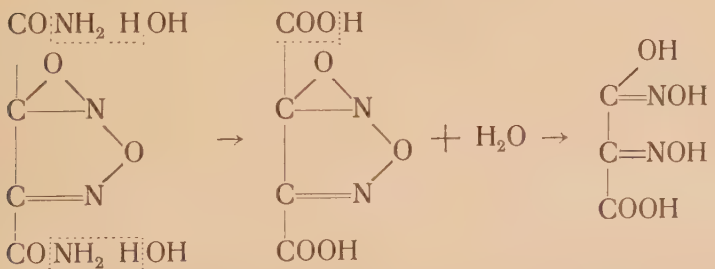
Furoxandi-, $(CNOH)_4$ | Furoxanmonocarbonamid, $(CNOH)_3$ | fr. Furoxan $(CNOH)_2$

[1]) Bl. 27 [3], 1166; C. R. 132, 1569; vgl. auch Wahl C. R 143, 58.

[2]) Bl. 1908, [4], 3, 27.

Auf Grund von Ausbeutebestimmungen und einer Molekulargewichtsbestimmung giebt er Formel II. den Vorzug.

Dass nun der teilweise (II.) oder gar vollständig (III.) freigelegte Furoxanring in concentriert-ammoniakalischer Lösung, aus welcher ja das Amid isoliert wird, beständig sein solle, war nach den im Verlaufe dieser Arbeit gemachten Erfahrungen in hohem Grade unwahrscheinlich und deshalb die Diamidformel (I.) eigentlich nicht zweifelhaft. Um jedoch die einmal ins Wanken geratene Konstitution mit Sicherheit festzulegen, wurde der Weg des alkalischen Abbaus beschritten, der die Entscheidung bringen musste. Er verlief, wie erwartet, unter Ammoniakabspaltung über die Furoxandicarbonsäure, welche ihrerseits die schon mehrfach erörterten Umwandlungen durchmacht, sodass wir auch hier wieder bei der Isonitrosomalonhydroxamsäure anlangen:



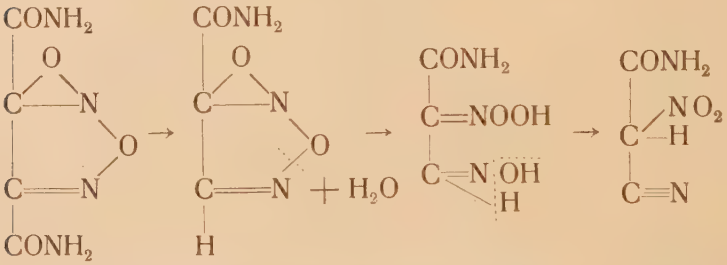

Eine quantitative Verfolgung der Reaktion bewies klar und deutlich die Berechtigung der alten Formel eines Furoxandicarbonamids.

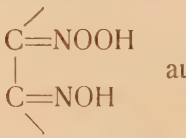
Die interessanten Beziehungen zur Fulminursäuregruppe, die sich schon bei den mit Alkali gewonnenen Abbauprodukten ergeben haben, treten beim Abbau mit Ammoniak noch deutlicher zu Tage. So hat Ulpiani[1])

[1]) Chem. Zeitg. 1906, [I.], 42 und Rendiconti della Societ chimica di Roma 1905, 175.

durch längere Einwirkung von concentriertem Ammoniak auf das Furoxandicarbonamid neben andersartigen Verbindungen auch die Liebig'sche Fulminursäure in die Hände bekommen.

Ihre Entstehung scheint uns in diesem Falle von besonderer Wichtigkeit zu sein, weil sie zeigt, dass die Ringöffnung disubstituierter Furoxane nicht ausschliesslich an der „Nitriloxydseite", sondern bisweilen auch an der „Furazanseite" ansetzt[1]):



Der hierbei stattfindende Abbau führt, intermediär wenigstens, zu Nitroximen  aus denen ja[2]) rückwärts Furoxane synthetisiert werden können; eine Bildungsweise, die gerade den Anstoss zur Aufstellung der asymmetrischen Ringstruktur gegeben hat.

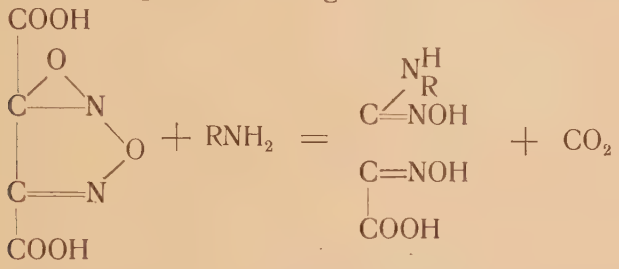
## Abbau der Furoxandicarbonsäure mit substituierten Aminen (Anilin, Anisidin).

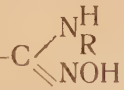
Der Abbau der Furoxandicarbonsäure in Form ihres Baryumsalzes führt bei Einwirkung substituierter Amine zu Verbindungen vom Typus des Isonitrosomalonamid-

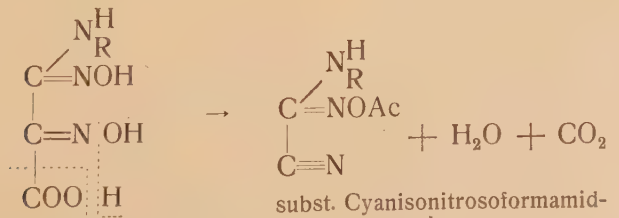
[1]) Das angeführte Beispiel ist freilich bis jetzt das einzige.

[2]) Wieland, A. 329, 241. Tönnies B. 13, 1845. Boeris G. 23. 167.

oxims. Wie bei der Behandlung mit Alkalien wird auch hier wieder eine Carboxylgruppe der Dicarbonsäure als Kohlensäure abgespalten und unter Beteiligung der Base der Ring in folgender Weise geöffnet:



Beim Versuch, diese Körper mit Alkali weiter abzubauen, fand schon unter gelinden Bedingungen Abspaltung der Gruppe  in Form von Isonitril statt. Einen derartigen Zerfall hintanzuhalten, sollte die Verbindung durch Einführung von Säurerest stabiler gemacht werden. Nach einem erfolglosen Benzoylierungsversuch führte die Einwirkung von Essigsäureanhydrid nicht allein zur Acetylierung an der $\beta$ Isonitrosogruppe, sondern unter Abspaltung des noch vorhandenen Karboxyls, sogleich in die Oxalsäurereihe. Die hiebei intermediär entstehenden Aldoxime sind, wie schon Lach[1]) nachgewiesen, gegen Essigsäureanhydrid unbeständig, sie gehen unter Wasserabspaltung in die entsprechenden Nitrile über:



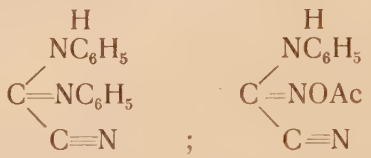
subst. Isonitrosomalonsäureamidoxim

subst. Cyanisonitrosoformamidoxim.

[1]) B. 16, 1780; 17, 1574. vgl. auch Hantzsch B. 25, 2179.

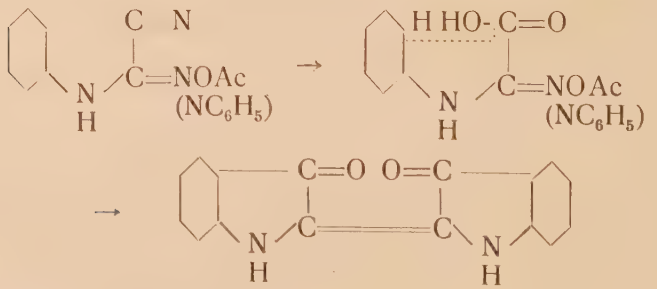
### 3. Uebergang zur Indigogruppe.

Die aus den aromatisch-substituierten Isonitrosomalonamidoximen mittels Essigsäureanhydrid erhaltenen Verbindungen haben in ihrem Aufbau grosse Aehnlichkeit mit dem von Laubenheimer[1]) entdeckten Hydrocyancarbodiphenylimid, von dem sich das Anilinderivat nur durch Ersatz der Anil- durch die acetylierte Isonitrosogruppe unterscheidet:



Dies legte den Gedanken nahe, die von Sandmeyer[2]) mit ersterem über das Isatinanilid ausgeführte, bekannte Indigosynthese in analoger Weise auch hier zu versuchen, zumal sich hiebei ein nicht anzuzweifelnder Konstitutionsbeweis erwarten liess.

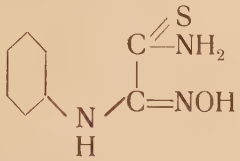
Rein theoretisch betrachtet, besteht diese Synthese nur in einer Verseifung der Cyangruppe, einer Anhydrisierung des entstehenden Isonitrosoglycocolls, Ringschluss zum α Isatoxim (Isatinanilid) und Reduktion desselben zum Indigo unter Eliminierung zweier Oxim- bezw. Anilgruppen:



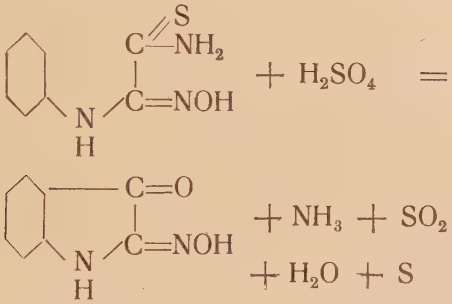
[1]) B. 13, 2155.

[2]) Friedländer, Fortschritte der Teerfabrikation (1900—1902) 6, 578. D.R.P. 113980 ff.

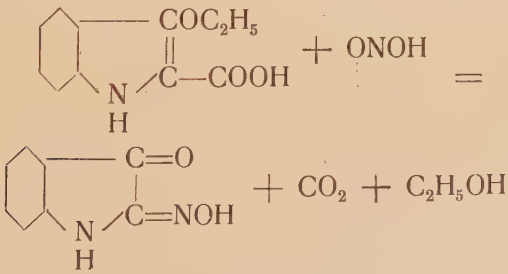
Die Praxis jedoch gebietet (im Interesse einer besseren Ausbeute des zu erwartenden Isatoxims, Isatinanilids) den Umweg über das entsprechende Thioamid.[1]) Analog den Sandmeyer'schen Angaben wurde in diesem Fall unter Abspaltung der Acetylgruppe das Oxalanilidoximthioamid erhalten:



und dieses durch Einwirkung von concentrierter Schwefelsäure zum Ringschluss genötigt:



Dieses $\alpha$ Isatoxim hat schon Baeyer[1]) bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Aethylindoxylsäure



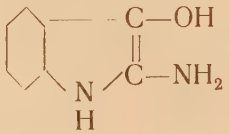
---

[1]) Bernthsen A. 184, 292. Gabriel und Heymann B. 23, 158.

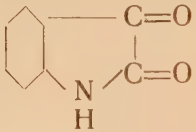
[2]) B. 15, 782; 16, 2188.

entdeckt und für dasselbe vornehmlich zwei wichtige Reaktionen kennen gelehrt. Einmal die Reduktion mittels Schwefelammon zum Indigo und dann die Ueberführbarkeit in Isatin.

Letztere verläuft in zwei Phasen: In seiner tautomeren Form als Nitrosoindoxyl[1]) lässt sich das Oxim leicht zum Aminoindoxyl

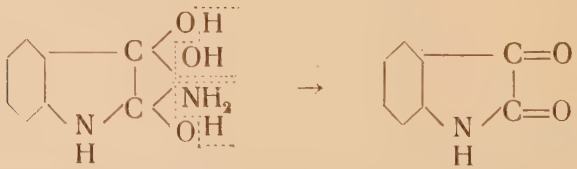


reduzieren und dieses kann dann — analog der Oxydation von Para-amidophenol zu Benzochinon — zu Isatin



oxydiert werden.

Diese noch unerforschte Reaktion kann vielleicht dahin erklärt werden, dass unter Addition zweier Hydroxylgruppen das gesättigte System hergestellt wird, worauf unter Abspaltung von Wasser und Ammoniak Isatin entsteht:

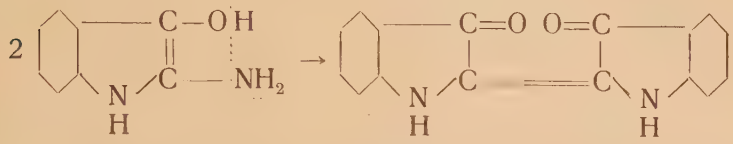


[1]) Entsprechend den beiden tautomeren Formen:

gibt das Oxim auch zweierlei Silbersalze, ein Verhalten, das ganz an die Eigenschaft der Violursäure erinnert.

Vgl. auch: Hantzsch B. 42, 966.

Ebenso wird wohl auch bei der mit Schwefelammon erfolgenden Reduktion des $\alpha$ Isatoxims die Phase des Aminoindoxyls durchlaufen, die Abspaltung des Stickstoffs als Ammoniak führt dann glatt und ungezwungen zum Indigo:



Dieser Gang der Indigobildung wird dadurch höchst wahrscheinlich gemacht, dass eine mit Zinkstaub und Eisessig reduzierte Lösung des Isatoxims, die also Aminoindoxyl enthält, durch Kochen mit Schwefelammon Indigo liefert.

In gleicher Weise wie hier wurde durch Anwendung von Anisidin an Stelle von Anilin über das Paramethoxy-$\alpha$-isatoxim der noch unbekannte p-Dimethoxyindigo erhalten.

## II. Die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Furoxane.

### 1. Furoxandicarbonester.

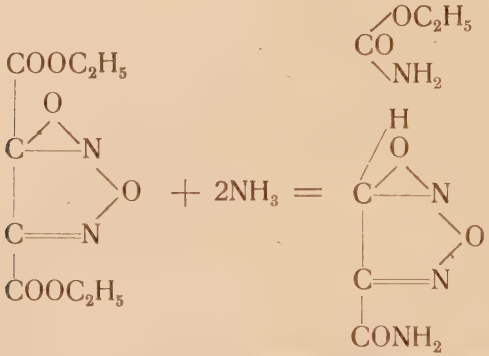
Bei Erörterung der Frage nach der Konstitution des Furoxandicarbonamids ist bereits oben[1]) erwähnt worden, dass Wahl[2]) die richtige Antwort auf Grund von Ausbeutebestimmungen geben zu können glaubte. Dass diese Methode hier keinen Erfolg versprechen konnte, geht aus dem Umstande hervor, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf den Ester nicht das Diamid allein, sondern noch eine zweite Verbindung entsteht. Diese ist, da sie in Lösung bleibt, von den früheren

[1]) S. Seite 16.

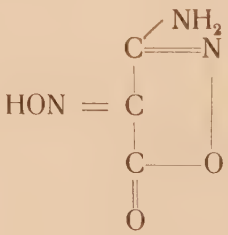
[2]) Bl. 1908 [4], 3, 27.

Autoren [1]), wie auch zu Beginn dieser Arbeit immer übergangen worden, wenngleich sie durch die stark orangerote Färbung der ammoniakalischen Lösung ihre Anwesenheit genügend verrät.

Neben Urethan war hier nämlich eine gelbe Säure entstanden von der Zusammensetzung (CNOH)x, ein Produkt also, das nach Abtrennung der einen Estergruppe mit dem Amid der Furoxanmonocarbonsäure hätte identisch sein können:

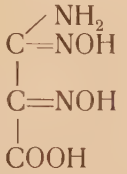


Dies war aber aus den mehrfach erörterten Gründen höchst unwahrscheinlich und in der Tat widersprachen Farbe, Habitus und Reaktionen dieses neuen Körpers einer derartigen Auffassung ganz und gar. Wie die nähere Untersuchung zeigte, handelt es sich vielmehr um eine Verbindung, der mit Sicherheit die Konstitution eines Amidoisonitrosoisoxazolons

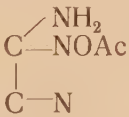


[1]) Bouveault und Bongert C. R. 132, 1569; Bl. [3], 27. 1166. Ulpiani G. 35, 2, 3. G. 32, 2, 205.

gegeben werden muss. Sie bildet nämlich mit Alkalien unbeständige orangegelbe Salze, die aber ausserordentlich leicht in die Salze einer farblosen Säure übergehen. Dies eben ist eine typische Eigenschaft der Isonitrosoisoxazolone (z. B. Methyl-[1]) oder Phenylisonitrosoisoxazolon[2]). Die diesen farblosen Salzen zu Grunde liegende Säure erwies sich im vorliegenden Fall als das um ein Molekül Wasser reichere Isonitrosomalonsäureamidoxim



denn sie gab beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid ein Molekül Kohlensäure ab und wurde dabei in das acetylierte Cyanformamidoxim



übergeführt. Damit ist ihre Konstitution sichergestellt auch ohne die Identifizierungsmöglichkeiten, die sich mit dem auf ganz anderem Wege kurz vorher von Wieland und Hess[3]) im hiesigen Laboratorium erhaltenen Amidoisonitrosoisoxazolon ergaben.

Wie war nun diese Säure bei der Einwirkung von Ammoniak auf den Furoxandicarbonester neben Urethan entstanden?

Die Erklärung ergiebt sich, wie ich glaube, aus folgender Auffassung der Reaktion: Der freigelegte Furoxan-

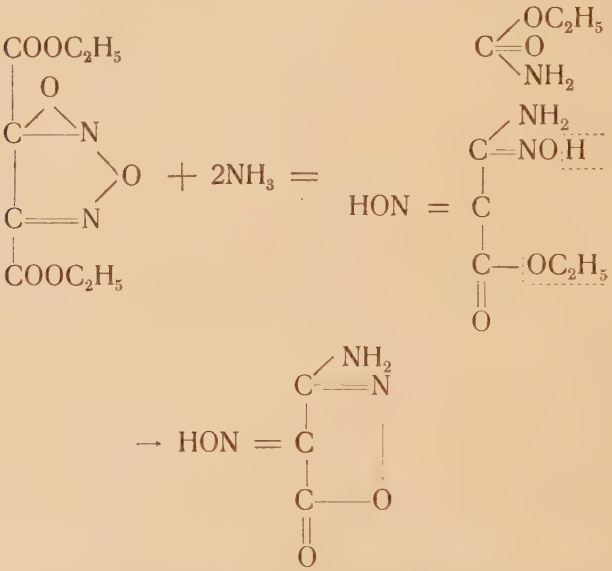
---

[1]) Nussberger B. 25, 2142. Jovitschitsch B. 28. 2675.

[2]) Claisen und Zedel B. 24, 142. Nussberger B. 25, 2161. Guinchard B. 32, 1737.

[3]) B. 42, 1352.

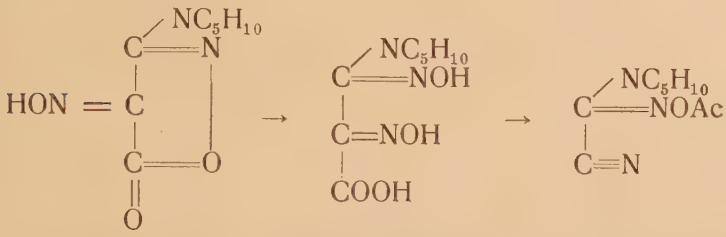
ring wird ganz im Einklang mit analogen Beobachtungen von Wieland und Semper[1]) (am Phenylfuroxan) unter Addition von Ammoniak in das Isonitrosomalonsäureesteramidoxim verwandelt werden, das dann unter spontaner Alkoholabspaltung in den Ring des amidierten Isoxazolonderivates übergeht:



Nach Aufklärung dieser Reaktion mit Ammoniak stellte sich heraus, dass auch die vor sieben Jahren von Bouveault und Bongert[2]) untersuchte Einwirkung von Aminen auf den Furoxandicarbonester im gleichen Sinne verläuft und dass die von diesen Chemikern entdeckten und beschriebenen, ebenfalls stark gelb gefärbten Verbindungen, deren Konstitution vollkommen dunkel blieb, auch in die Reihe der Amidoisonitrosoisoxazolone gehören. So wurde dort beispielsweise bei der Einwirkung von Piperidin eine gelbe Säure erhalten, die

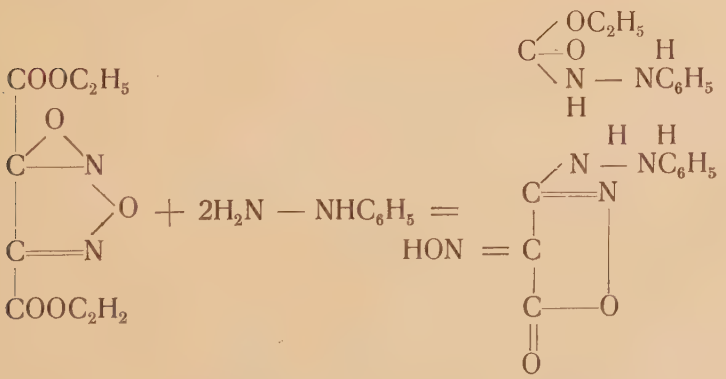
[1]) A. 358, 59.
[2]) Bl. 27 [3], 1170.

sich ebenso, wie die beschriebene Muttersubstanz in alkalischer Lösung aufspalten und durch Essigsäureanhydrid zu dem analogen piperidinsubstituierten Cyanformamidoxim abbauen liess:



Damit ist die Konstitution dieser Körperreihe sichergestellt und allen azoähnlichen und dergleichen Formulierungen, an die von Bouveault und Bongert[1]) gedacht worden ist, der Boden entzogen.

Auch der von Semper[2]) durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Furoxandicarbonester neben Phenylhydrazinoameisensäureester erhaltene stark gelb gefärbte Körper



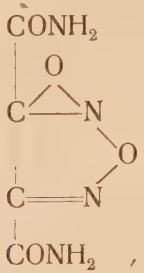
gehört, wie eine nähere Untersuchung ergeben hat, in dieselbe Klasse von Verbindungen.

---

[1]) Bl. [3] 27, 1170.

[2]) Dissertation, München 1907. Seite 73.

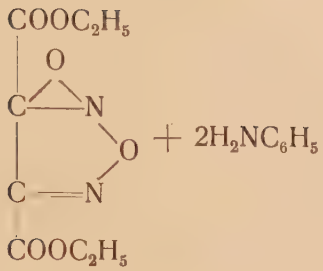
Der Typus des Furoxandicarbonamids

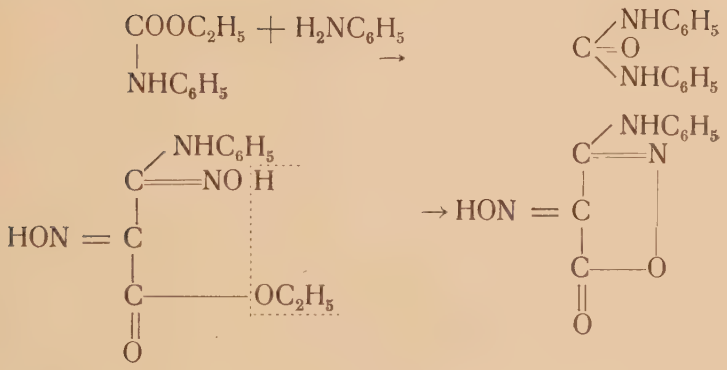


wie er bei Anwendung von Ammoniak neben dem Isonitrosoisoxazolon auftritt, konnte bei der Reaktion von Aminen auf den Ester nicht erhalten werden. Allgemein ist für ihn charakteristisch, dass er überhaupt nur mit Aminen von relativ starker Basizität reagiert. So bleibt beispielsweise Anilin oder Anisidin mit dem Ester in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht auch nach längerem Stehen ohne Einwirkung.

Diese Erfahrung hat schon Dienstbach[1]) gemacht, der nach dieser Methode das Furoxandicarbonanilid darstellen wollte. Bei einem weiteren Versuch, durch Erhitzen molekularer Mengen von Anilin und Ester (bezw. Furoxandicarbonamid) zum Ziele zu gelangen, erhielt er nur Diphenylharnstoff. Es scheint mir naheliegend, dass auch unter den von ihm gewählten Bedingungen primär die eine Estergruppe als Phenylurethan abgespalten wird, das dann bei weiterer Wechselwirkung mit überschüssigem Anilin Diphenylharnstoff liefert. Hiebei bildet sich dann wohl auch das Isoxazolon und so ist die Dienstbach'sche Auslegung des Reaktionsverlaufes, die mit einer vollständigen Zerstörung des ganzen Komplexes rechnet, vielleicht durch folgende Formulierung zu ersetzen:

[1]) Dissertation, München 1908. S. 38 und 72.

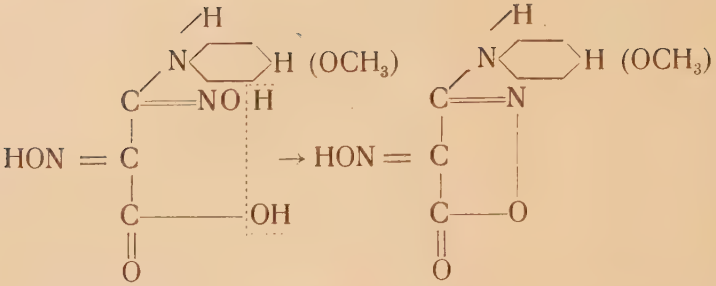




Dieses Anilidoisonitrosoisoxazolon, sowie den gleichartigen Anisidinkörper bekam ich erst im späteren Verlauf der Arbeit in die Hand. Bei Einwirkung von Säuren auf die oben [1]) besprochenen arylsubstituierten Amidoxime waren schon vor längerer Zeit in geringer Menge prächtig kristallisierende, tiefrot gefärbte Körper isoliert worden, über deren Natur sich in jener Phase der Arbeit noch nichts aussagen liess. Die Untersuchung der Amidoisonitrosoisoxazolone hat nun ergeben, dass auch jene in die gleiche Klasse von Verbindungen einzureihen sind. Die Einwirkung von Säuren hatte hier Ringschluss veranlasst:

---

[1]) Siehe Seite 19.



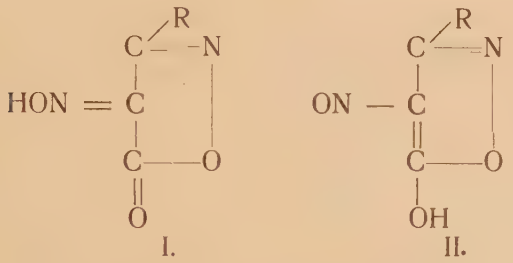
Im Erhitzen mit Eisessig fand sich eine Methode zur Darstellung auch dieser Isonitrosoisoxazolone.

Die Tendenz der einzelnen Amidoxime zum Ringschluss ist je nach der vorliegenden Verbindung sehr verschieden. Während es nicht gelingen wollte, das nichtsubstituierte Amidoxim wieder in sein Isoxazolon zurückzuverwandeln, ging dies bei dem entsprechenden Anilin- oder Anisidinkörper in Berührung mit heissen Säuren ziemlich leicht; beim Piperidinkörper endlich ist die Neigung zum Ringschluss so gross, dass das durch alkalische Ringöffnung entstandene Piperididoxim überhaupt nicht in seiner offenen Form festgehalten werden kann; eine Erscheinung, die auch Nussberger[1]) am Methylisonitrosoisoxazolon beobachtet hat. Diese verschiedenen Verhältnisse dürften auf verschiedener räumlicher Lagerung der $\beta$ Isonitrosogruppe begründet sein. Für diese ist offenbar die Grösse des benachbarten Amidkomplexes massgebend. Je ausgedehnter dieser ist, desto mehr wird die $\beta$ Isonitrosogruppe in die Synstellung zum Carboxyl gedrängt, desto leichter findet Ringschluss statt; je kleiner der Amidkomplex, desto mehr Platz ist der $\beta$ Oximgruppe gelassen, die Antistellung einzunehmen. Vielleicht findet man in diesen grobsinnlichen Vorstellungen eine Erklärung für die Differenz der einzelnen Verbindungen in der Neigung zum Ringschluss.

[1]) B. 25, 2144.

## Die Färbung der Isonitrosoisoxazolone.

Die alkylsubstituierten Isonitroso-Isoxazolone sind in freiem Zustand farblos, ihre unbeständigen Alkalisalze orangegelb. Diese Erscheinung erklärt Hantzsch in seinen Arbeiten über Konstitution und Farbe[1]) durch die Annahme eines Konstitutionswechsels zwischen Isonitroso-Keto- und Nitroso-Enolform:



I. II.

Formel I. soll für die freie Säure als eine Pseudosäure, Formel II. für deren Salze als Salze einer wahren Säure massgebend sein. Ist nun die Alkylgruppe durch die Amidogruppe ersetzt, so findet man schon bei der freien Säure starke Färbung; die Bildung von Salzen ruft in der Mehrzahl der Fälle nur eine geringe Farbvertiefung hervor. Diese Tatsache lässt darauf schliessen, dass hier schon die freien Isoxazolone in der Nitrosoform existieren, vielleicht nach Art einer festen Lösung von wahrem Nitroso- in Isonitrosokörper, wie dies Hantzsch[2]) für die schwachfarbigen Nitrophenole annimmt. Wenn dem so ist, so muss offenbar durch Austausch der Alkyl- gegen die Amidogruppe eine Auflockerung des Isonitrosowasserstoffs stattgefunden haben, eine Erscheinung, die man vor allem da zu beobachten gewöhnt ist, wo ungesättigte Gruppen z. B. Carbonyl oder Cyan in

---

[1]) B. 39, 1073 und 1084.

[2]) B. 39, 1086, s. auch B. 41, 1745.

Nachbarschaft stehen. Es ist das Verdienst Vorländers,[1]) darauf hingewiesen zu haben, dass eine derartige „reaktive Wirkung“ durch die Nachbarschaft nicht allein ungesättigter Atomgruppen, sondern auch ungesättigter Atome bedingt werden kann. Ein solcher Fall liegt nun bei den Amidoisonitrosoisoxazolonen vor: Der dreiwertige Stickstoff der Amidogruppe befindet sich hier mit seinen zwei noch freien Valenzen im ungesättigten Zustand und bewirkt dadurch die Wanderungsfähigkeit des Isonitrosowasserstoffs.

Die Auffassung, dass in den freien Amidoisonitrosoisoxazolonen tatsächlich wahre Nitrosokörper vorliegen, erhält durch die Leichtigkeit, mit der sich diese Körper durch Zinkstaub und Eisessig reduzieren lassen, eine weitere Stütze. An dem analog gebauten 1 Anilido 2 Nitroso 3 Phenylisoxazol[2]) sind diese Verhältnisse des genaueren studiert worden.

„Chromotropie“, d. h. Auftreten verschiedenartig gefärbter Salze mit ein und demselben Anion, eine merkwürdige Erscheinung, der neuestens Hantzsch und seine Schüler[3]) bei der Violursäure und alkylsubstituierten Isonitrosoisoxazolonen nachgegangen sind und die auch Dimroth und Dienstbach[4]) beim 1 Phenyl-4 oximido 5 triazolon angetroffen hatten, ist bei unserer Körperklasse bislang nicht beobachtet worden. Es scheint jedoch nicht ausgeschlossen, dass bei erheblicher Aenderung der Bedingungen, namentlich der Temperatur und der Lösungsmittel derartige Farbwechsel auftreten. Es

[1]) A. 320, 112 u. 115.

[2]) Siehe Seite 37.

[3]) Hantzsch B. 42, 966; H. u. Jsherwood B. 42, 986; H. v. Jssaias B. 42, 1000; H. u. Kemmerich B. 42, 1007. Guinchard B. 32, 1723.

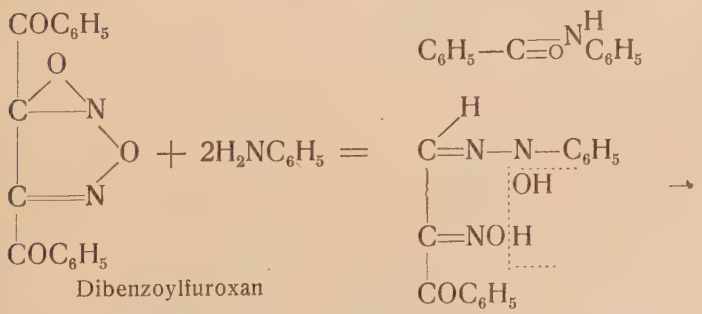
[4]) B. 41, 4055.

wäre interessant, zu beobachten, ob nicht auch hiebei die Amidogruppe eine gewisse Rolle spielt.

### 2. Einwirkung von Aminen auf Dibenzoylfuroxan.

Die bei der Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf den Furoxandicarbonester gemachten Erfahrungen liessen sich auch bei der Erklärung einer Reaktion verwerten, die bereits vor 18 Jahren Hollemann[1]) entdeckt und sein Schüler Boeseken[2]) genau studiert hat. Dieser behandelt in einer umfangreichen Arbeit die Einwirkung von Aminen auf Dibenzoylfuroxan.

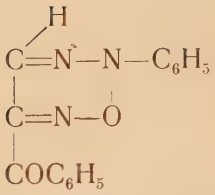
Aus der grossen Reihe durchwegs gleichverlaufener Versuche, die ihn zu lebhaft gelb bis tiefbraunrot gefärbten Körpern geführt haben, sei als Beispiel die Reaktion von Anilin auf Dibenzoylfuroxan herausgegriffen. Diese geht in der Weise vor sich, dass zuerst eine Benzoylgruppe als Benzanilid abgespalten wird und gleichzeitig der Furoxanring mit einem Molekül der Base in Reaktion tritt. Boeseken interpretiert diesen Vorgang durch eine an und für sich sehr unwahrscheinliche Stickstoff-Stickstoff-addition, die ihn durch Wasserabspaltung zu dem bis dahin unbekannten Ringsystem der „Isotriazoxole“ führt:




Dibenzoylfuroxan

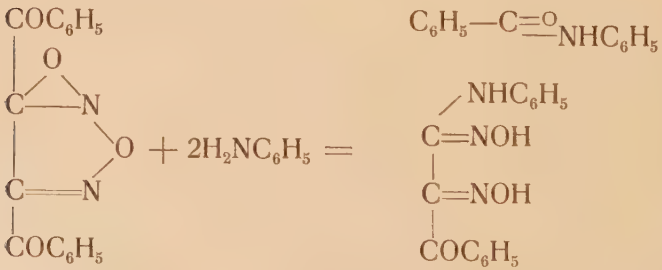
„Amidoximartiges Zwischenprodukt“

[1]) R. 10, 219; 11, 261.
[2]) R. 16, 297.



Benzoyl-Phenyl „Isotriazoxol“

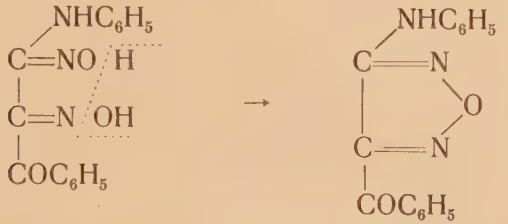
Der dem Furoxandicarbonester analoge Bau des Dibenzoylfuroxans einerseits, das mit den Amidoisonitrosoisoxazolonen gleichartige Verhalten der „Isotriazoxole“ andererseits war nun zu offenkundig, um nicht mit Nachdruck auf eine analoge Erklärung für die Bildungsweise der hier in Frage stehenden Verbindungen hinzuweisen. Nach den früher gemachten Beobachtungen musste der durch Abspaltung der Benzoylgruppe einseitig freigelegte Furoxanring mit einem zweiten Molekül der Base zum entsprechenden Amidoxim aufgespalten werden:



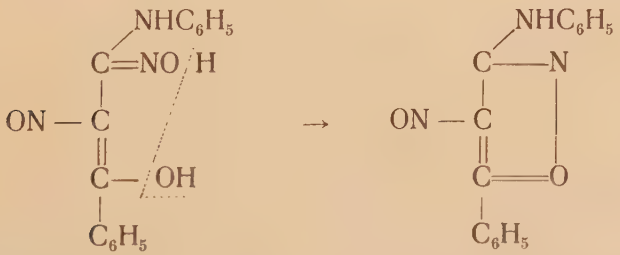
Dieses – übrigens farblose — Aufspaltungsprodukt, das bei der entsprechenden Reaktion des Esters mit Ammoniak vor Ringschluss nicht gefasst werden konnte, tritt hier, wenn auch nur vorübergehend, deutlich auf und konnte sogar in einem Falle[1]) von Boeseken isoliert werden; immerhin ist es äusserst unbeständig und geht leicht unter Ringschluss in den gefärbten Körper

[1]) Beim p Toluyl p Tolylisotriazoxol R. 16, 323.

über. Es lag nun nahe, eine Wasserabspaltung zwischen den beiden Hydroxylgruppen anzunehmen, die zu einem Furazanderivat führen müsste:

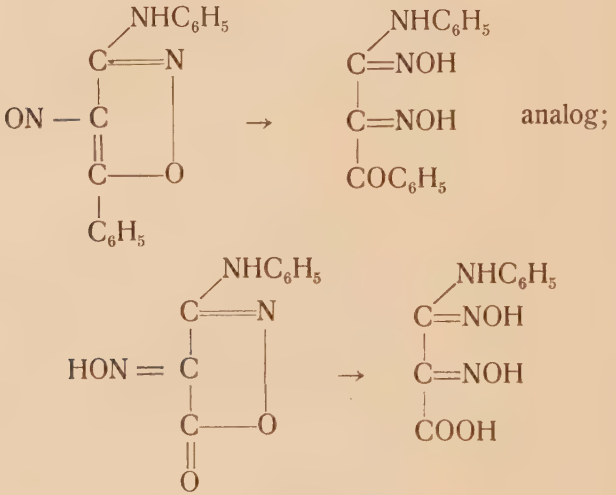


Damit können nun aber die entstehenden orange bis braun gefärbten Körper nicht identisch sein, schon ihre Farbe macht dies unmöglich und ferner trägt dieser Formelausdruck ihren Reaktionen in keiner Weise Rechnung. Die Wasserabspaltung muss vielmehr nach anderer Richtung verlaufen sein und zwar, wie schon angedeutet, höchst wahrscheinlich im gleichen Sinne wie bei der Entstehung der Amidoisonitrosoisoxazolone. Eine derartige Anhydrisierung kann aber hier nur stattfinden, nachdem die Ketogruppe sich auf Kosten des Isonitrosorestes enolisiert hat. Damit kommt man zu einem wahren Nitrosokörper, dem 1 Anilido 2 Nitroso 3 Phenylisoxazol:

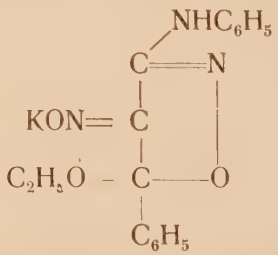


Aus der Abwesenheit eines sauren Wasserstoffatomes erklärt sich die Unlöslichkeit dieses Körpers in Alkalien. Er tritt mit diesen allerdings leicht in Wechsel-

wirkung, jedoch, wie schon Boeseken[1]) angiebt, unter Verlust der Farbe, Aufnahme von Wasser und Rückbildung des amidoximartigen, unbeständigen Primärproduktes:




Ferner wird die Additionsfähigkeit der Enoldoppelbindung durch die leicht erfolgende Anlagerung von Alkoholat scharf zum Ausdruck gebracht:

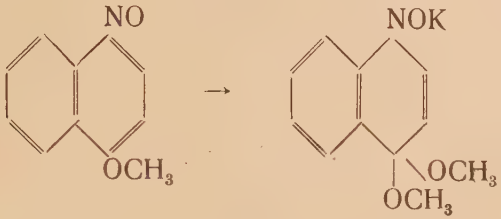



Aehnliche Verhältnisse sind auch von Meisenheimer in Gemeinschaft mit Witte am $\beta$ Nitronaphtalin[2]) und in neuester Zeit insbesondere an dem un-

[1]) R. 16, 323.

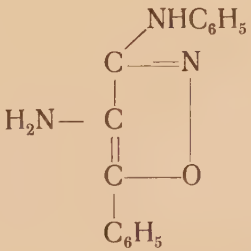
[2]) B. 36, 4164; siehe auch A. 323, 212.

seren Verbindungen ganz analog gebauten 1,4 Nitroso-naphtolmethyläther[1]) festgestellt worden:




In unserem Fall wird durch die Alkoholatanlagerung zugleich das farbveranlassende Moment, die wahre Nitrosogruppe ausgelöscht, es resultiert ein farbloser Körper, der sich auf Zusatz von Säure unter Alkoholatverlust wieder in den gefärbten Typus zurückverwandelt.

Als bester Beweis für das Vorhandensein einer wahren Nitrosogruppe dient die schon von Boeseken[2]) — jedoch erfolglos — versuchte Reduktion zur entsprechenden Amidoverbindung:

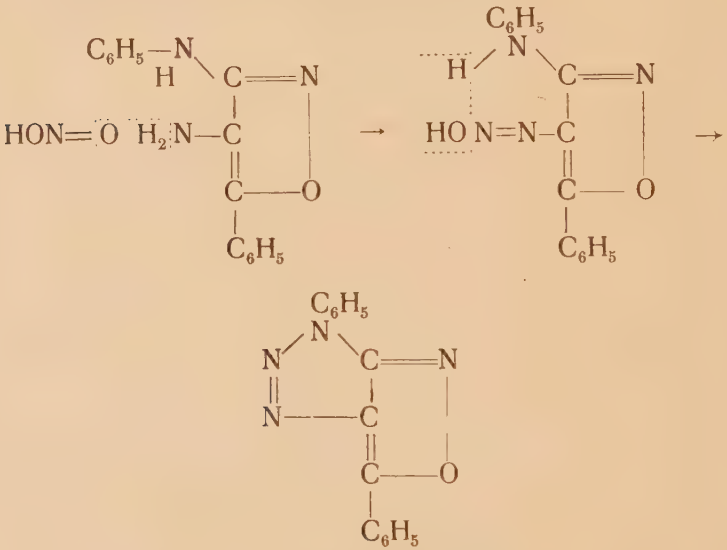



Dies ist eine schwache Base, die bei Abwesenheit von Wasser mit Mineralsäuren Salze bildet und in höchst eigenartiger Weise mit salpetriger Säure reagiert. Bei der Behandlung ihrer Eisessig-Lösung mit Natriumnitrit entsteht im ersten Moment die orangerote Lösung des wohl primär gebildeten Diazokörpers, aus der sich aber

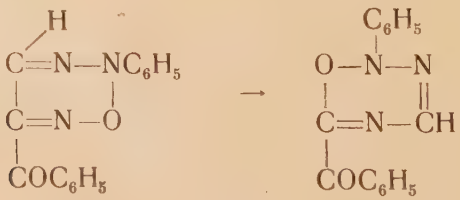
---

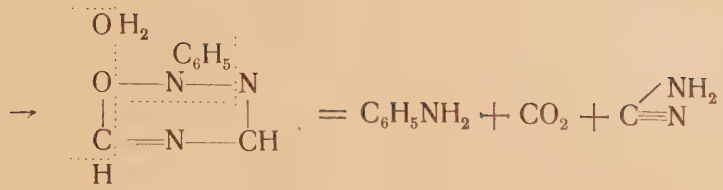
[1]) A. 355, 299.
[2]) R. 16, 331.

sehr rasch ein fast farbloses Umwandlungsprodukt abscheidet, das aus jenem unter Verlust von einem Molekül Wasser entstanden ist. Der für den neuen Körper aufgestellten Formel liegt die Annahme zu Grunde, dass diese Anhydrisierung zwischen den Stickstoffatomen erfolgt ist und dass der resultierende beständige Körper den Doppelring eines „Isoxazoltriazols“ besitzt:



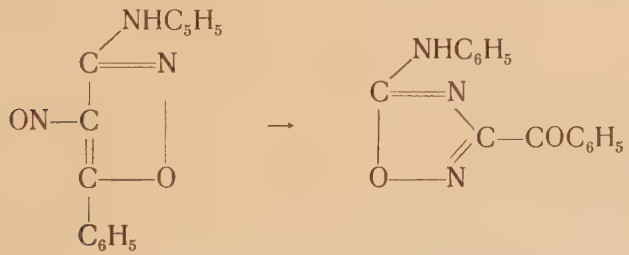
An seinen „Isotriazoxolen“ hat Boeseken noch eine merkwürdige Erscheinung beobachtet: Erhitzt man sie kurze Zeit in Eisessiglösung, so gehen sie infolge Beckmann'scher Umlagerung in die farblosen „Triazoxole“ über, die er mit Alkalien unter Abspaltung des Acylrestes in Amin, Kohlendioxyd und Cyanamid zerlegen konnte:





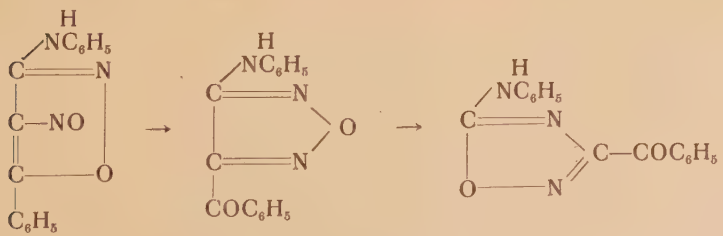
$C_6H_5COOH$

Auch diese Deutung hat wenig Wahrscheinlichkeit an sich. Wir gelangen, wie ich glaube, von der oben bewiesenen Isoxazolkonstitution ganz leicht und zwanglos zu einer umfassenden und übersichtlichen Erklärung dieser anscheinend komplizierten Vorgänge. Es wird sich nämlich als Produkt einer Beckmann'schen Umlagerung ein Azoximderivat bilden, in welchem sich die Struktur des „Triazoxols" verkörpert[1]):

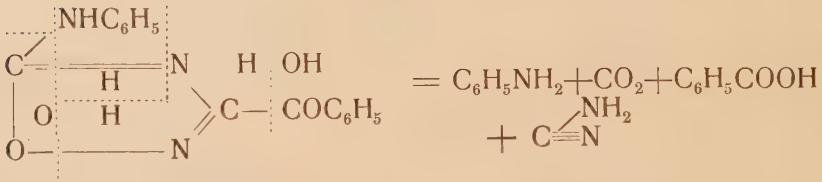


Dieses Azoxim wird dann mit Alkalien unter Verlust der Benzoylgruppe in leicht verständlicher Reaktion

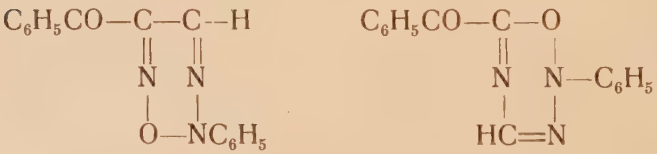
[1]) Man kann dabei intermediär noch an eine Umlagerung des Isoxaxolringes in den Furazanring denken, der dann die schon am Diphenylfurazan (Dodge, A. 264, 179) beobachtete Umwandlung in das Azoxim erfährt:



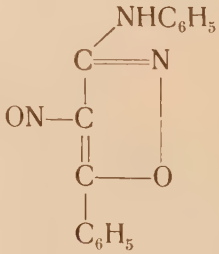
die von Boeseken angegebenen Spaltungsstücke liefern können.



Schliesslich spricht noch ein Umstand nachdrücklich gegen die Annahme der Formeln eines „Isotriazoxols“ und „Triazoxols“: Boeseken ist es nämlich niemals gelungen, durch Behandlung mit Alkali den Säurerest (in unserem Fall den Benzoylrest) aus seinen „Isotriazoxolen“ abzuspalten, obwohl nach seiner Formulierung der Säurerest hier ebenso frei lag wie beim Triazoxol, von dem er in der Tat ohne Störung des Ringgebildes den Säurerest abzutrennen vermochte:

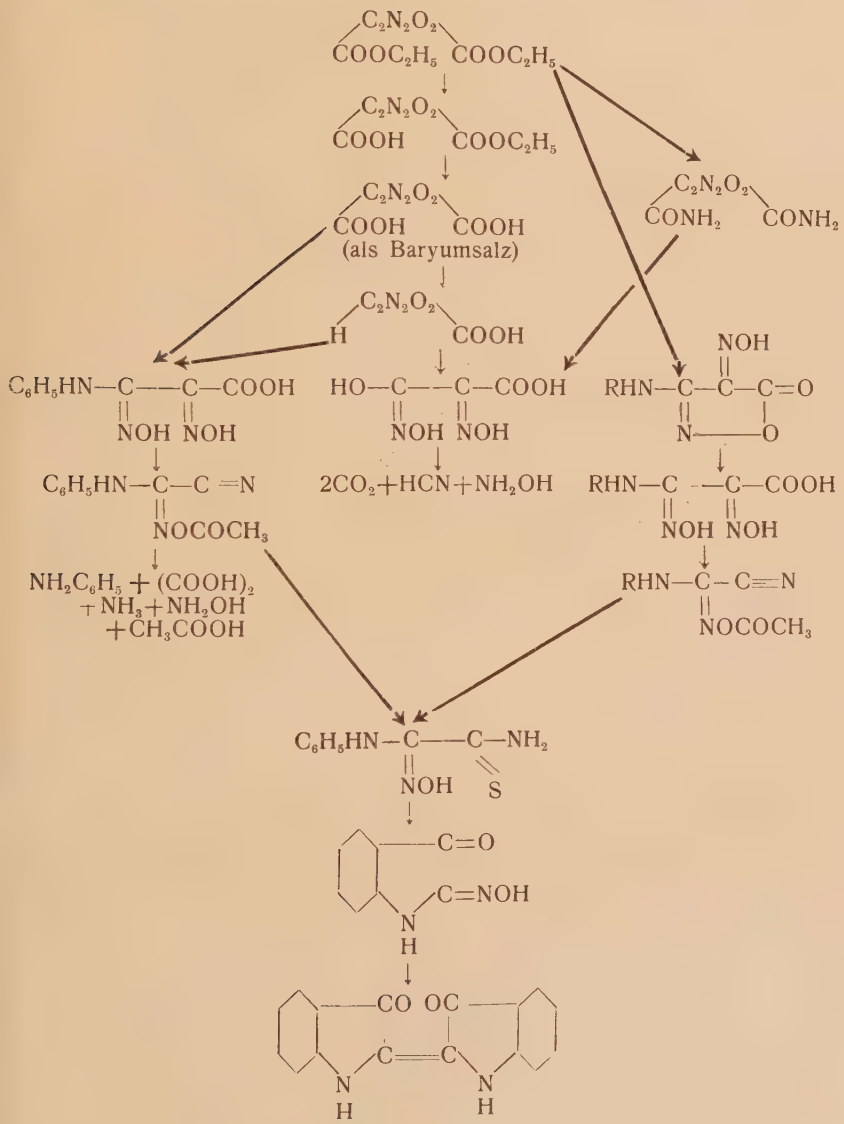


Dieser Tatsache trägt hingegen die Isoxazolformel auffallend gut Rechnung, indem sie zeigt, dass beim gefärbten Körper die Benzoylgruppe in den Ring selbst verstrickt und deshalb nicht ohne dessen völlige Sprengung herauszuspalten ist:



# Übersicht

## über den Abbau des Furoxandicarbonesters.

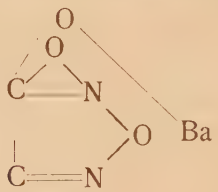


## B. Experimenteller Teil.

### 1. Abbau des Furoxandicarbonesters.

#### a. Durch Alkalien:

Isonitrosomalonhydroxamsaures Baryum:




10 g des nach der von Jovitschitsch[1]) angegebenen Methode erhaltenen Furoxandicarbonesters wurden bei gewöhnlicher Temperatur in eine Lösung von 45 g (= 3 Mol.) Baryumhydroxyd in 1.2 Litern Wasser gebracht und für eine Stunde auf die Schüttelmaschine gegeben. Die Flüssigkeit färbte sich nach kurzer Zeit deutlich gelb und bald entstand ein citronengelber Niederschlag, der sich bei näherer Untersuchung als ein Gemisch von Baryumcarbonat und dem Baryumsalz einer Hydroxamsäure erwies. Ausbeute 25—26 g.

1. Mit Salzsäure übergossen entwickelte der Niederschlag reichlich Kohlensäure. (Nachweis durch einen in Barytwasser getauchten Glasstab.)

[1]) A. 347, 240.

2. Die salzsaure, schwachgelbe Lösung mit wenig Barytwasser versetzt, nimmt anfangs, offenbar unter Bildung eines sauren Salzes tiefere Gelbfärbung an, auf weiteren Zusatz von Barytwasser fällt das neutrale Salz in gelbweissen Flocken aus.

3. Die schwach saure Lösung des Baryumsalzes giebt auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid die tiefbordeauxrote Hydroxamsäurereaktion, mit Kupferacetat einen bräunlich grünen, schleimigen, mit Bleiacetat einen gelblichweissen Niederschlag.

Das hydroxamsaure Salz wurde folgendermassen vom Baryumcarbonat getrennt:

Das Gemisch der Baryumsalze ging auf Zusatz von Salzsäure unter starker Kohlensäureentwicklung vollständig in Lösung. Die in der Flüssigkeit noch gelöste Kohlensäure wurde durch einstündiges Absaugen im Vacuum an der Kapillare entfernt und die Hydroxamsäure mit Barytwasser zurückgefällt, wobei sorgfältig auch der geringste Ueberschuss an Fällungsmittel zu vermeiden ist. Nun wurde filtriert und solange mit kaltem Wasser nachgewaschen, als im Waschwasser noch Chlor (Baryumchlorid!) nachzuweisen war.

Das trockene Salz verpufft beim Erhitzen auf freier Flamme, sowie in Berührung mit concentrierter Schwefelsäure mit dumpfem Knall. Eine 24 Stunden im Vacuum über Kali und Schwefelsäure getrocknete Portion zeigte folgenden Baryumgehalt:

0.3726 g gaben 0.3066 $BaSO_4$ entsprechend 0.1805 g Ba

$C_3H_2O_5N_2Ba$

Ber.: 48.75

Gef.: 48.44

In diesem Zustand ist das Salz jedoch keineswegs gewichtskonstant. 3.2740 g desselben nahmen vom 28. Oktober 1908 bis zum 18. Februar 1909 im ganzen um

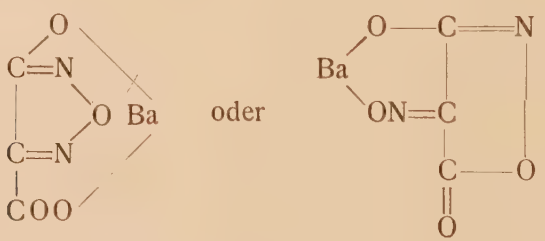
0.2522 g = 7.7 % ab, ohne Gewichtskonstanz erlangt zu haben. Die Baryumbestimmungen des nach dieser Zeit analysierten Salzes ergaben folgende Zahlen:

Angewandt: 0.2384 g erhalten: 0.2041 g $BaSO_4$
„ 0.1716 g „ 0.1477 g „
„ 0.2468 g „ 0.2127 g „

Berechnet für $C_3H_2O_5N_2Ba$ 48.75% Ba
„ „ $C_3H_2O_5N_2Ba—H_2O$ 51.69% „

Gefunden: 50.38; 50.64; 50.73% Ba.

Man sieht die gefundenen Prozentzahlen halten sich ungefähr in der Mitte zwischen beiden berechneten, dem höheren Werte sich nähernd. Man wird deshalb zu der — etwas unwahrscheinlichen — Annahme gezwungen, es finde eine allmähliche Abspaltung von Wasser aus dem Salzmolekül statt, wodurch Ringschluss entweder zum Oxyfurazan oder zum Isoxazolon stattfinden müsste:[1])



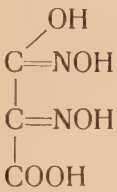

Isonitrosomalonhydroxamsaures Baryum aus Furoxanmonocarbonsäure:

In gleicher Weise wie direkt aus dem Furoxandicarbonester lässt sich das hydroxamsaure Baryumsalz durch Behandeln der Furoxanmonocarbonsäure mit Barytwasser

[1]) Ein von Semper durch Kochen von furoxandicarbonsaurem Baryum mit Wasser gewonnenes Baryumsalz zeigte einen auf eine solche Konstitution hinweisenden Gehalt von 51.38% Ba.

erhalten. Seine schwachsaure Lösung giebt mit Eisenchlorid wie mit Kupferacetat die oben angegebenen charakteristischen Reaktionen.

Isonitrosomalonhydroxamsäure:



Um zu der dem gelben Baryumsalz zu Grunde liegenden Hydroxamsäure zu gelangen wurde dieses unter Eiskühlung mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt und so genau neutralisiert, dass im Filtrat weder Baryum noch Schwefelsäure nachzuweisen war.[1]) Sodann wurde das Baryumsulfat auf gehärtetem Filter abgesogen, eventuell ein zweites Mal filtriert und die klare etwas gelbstichige Lösung im Vacuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure eingedampft. Es resultierte ein zäher Syrup, der nach mehrtägigem Verbleib im Exsiccator fest wurde.

Nach zahlreichen, erfolglosen Umkristallisationsversuchen wurden einmal aus einer Lösung von Methylalkohol + Essigester + Benzol, später auch aus Methylalkohol allein einige Kristalle der Säure erhalten.

In grösserer Menge konnte sie auf folgende Weise kristallisiert und rein erhalten werden: Ihre concentriert

[1]) Die Neutralisation konnte nicht durch die Reaktion der Lösung auf Kongo verfolgt werden, da auch die zu isolierende Hydroxamsäure Kongo bläut; es mussten vielmehr stets kleine Proben der Flüssigkeit entnommen, vom Baryumsulfat filtriert und auf eine weitere Fällung untersucht werden. Um ferner ein zu starkes Anwachsen der Säurelösung zu vermeiden, wurde späterhin ein etwaiger Ueberschuss von Schwefelsäure nicht mit Barytwasser, sondern mit Baryumacetatlösung zurückneutralisiert.

methylalkoholische Lösung liess ich im nicht evacuierten Exsiccator langsam abdunsten, durch mehrmaliges Impfen kam schliesslich nach 5—6 Tagen eine schöne und reichliche Kristallisation zustande. Die Kristalle wurden dann mit wenig absolutem Aether und absolutem Alkohol mehrmals vorsichtig digeriert, bis sie farblos zurückblieben, an der Pumpe scharf abgesogen und von dem letzten Rest anhaftender Verunreinigungen durch Aufdrücken auf Ton befreit. So gereinigt stellen sie kurze, farblose harte Prismen dar vom Schmelzpunkt 135° (unter stürmischer Zersetzung; schwaches Sintern bei 130°).

0.1526 g gaben 25.1 ccm N (11°, 724 mm)
0.1602 g „ 0.1411 g $CO_2$, 0.0454 g $H_2O$

$C_3H_4O_5N_2$

Ber.: C 24.32% H 2.70% N 18.91%
Gef.: C 24.03% H 3.17% N 18.83%

Die Säure löst sich in Wasser spielend leicht, recht leicht in Alkohol, Aceton, ziemlich in Eisessig, kaum in Aether und Benzol.

Die wässerige Lösung der Säure besitzt einen scharfen an Zitronensäure erinnernden Geschmack, bläut Kongo und giebt folgende Reaktionen:

Mit Eisenchlorid: tief bordeauxrote Hydroxamsäurereaktion,

mit Eisenvitriol und Natriumacetat: ein tiefdunkles braunviolettes Eisensalz, welches auf Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure in eine honiggelbe Lösung übergeht,

mit Silbernitrat fällt kein Niederschlag, die Lösung bleibt vollständig klar, erst auf Zusatz von Ammoniak fällt ein hellgelbes, in feinen Nädelchen kristallisierendes Silbersalz, welches sich im Ueberschuss von Ammoniak wieder löst. Diese Lösung scheidet beim

Erhitzen metallisches Silber ab, bei gewöhnlicher Temperatur erst nach halbtägigem Stehen,

mit Barytwasser färbt sich die Lösung anfangs deutlich gelb unter Bildung eines sauren Salzes, sodann fällt das weissgelbe neutrale Baryumsalz,

mit Kupferacetat erhält man ein dunkles moosgrünes, schleimiges Kupfersalz, in Ammoniak mit braungrüner Färbung löslich,

mit Bleiacetat ein weissliches Salz mit gelbem Stich,

mit Mercurinitrat ein gelblichweisses Salz, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich,

mit Mercuronitrat einen hellcitronengelben Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich.

Mit kohlensäurefreiem Alkali gekocht färbt sich die Lösung stark gelb, Kohlensäure wird hiebei nicht abgespalten, denn Barytwasser bringt in der Lösung keinen Niederschlag hervor, dagegen trritt deutlich Ammoniak auf. Kochen mit verdünnten Mineralsäuren gibt ebenfalls intensive Gelbfärbung. Die Abspaltung von Hydroxylamin ist durch Reduktion von Fehling'scher Lösung nachzuweisen (NB.: die Hydroxamsäure reduziert F.-Lösung nicht!). Somit hatte Zersetzung der Säure nach folgender Gleichung stattgefunden:

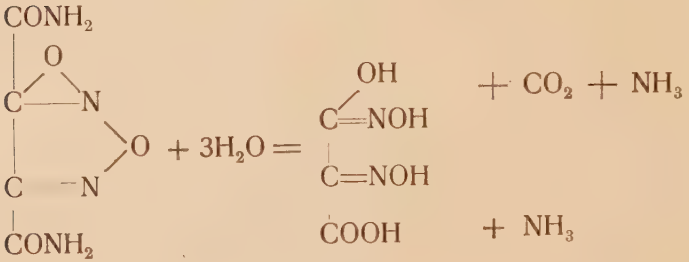
$$C_3H_4O_5N_2 = 2CO_2 + HCN + NH_2OH$$

(Abbau des Furoxandicarbonesters zu monocarbonidischen Spaltstücken). Die hiebei auftretende Blausäure wurde am Geruch deutlich erkannt.

Der Ester der Isonitrosomalonhydroxamsäure wird erhalten durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf das neutrale hydroxamsaure Salz. Das entstandene Baryumchlorid saugt man ab, versetzt die Lösung mit viel Wasser, dampft den Alkohol im Vacuum bei 30—40° ab, schüttelt die erhaltene wässerige

Lösung mit Aether mehrmals durch und bekommt beim Aufarbeiten der Aetherlösung als Rückstand einen zähen bräunlichen Syrup, der wenig Neigung zur Kristallisation zeigt. Nur ein kleiner Teil hatte sich gelegentlich einmal in Kriställchen angesetzt.

Isonitrosomalonhydroxamsäure aus Furoxandicarbonamid:[1])



Die Darstellung des Furoxandiamids geschah in der von Wahl[2]) angegebenen Weise:

10 g Furoxandicarbonester (Siedepunkt: 164° bei 16 mm Druck) werden mit 20 g concentrierten Ammoniaks unter Eiskühlung kräftig geschüttelt. Schon nach wenigen Minuten färbt sich die Flüssigkeit orange, während das entstandene Amid sich als feines, weisses Kristallpulver auf den Boden des Gefässes niedersetzt. Unter

[1]) Die grosse Differenz in den Angaben über den Schmelzpunkt dieses Diamides hat mich lange beschäftigt. Bouveault und Bongert finden den Schmelzpunkt bei 253° (C. R. 132. 1. 1569) Ulpiani hingegen bei 216° (G. 35. 2. 3). Wieland und Semper etwas höher bei 224°. Eine von Wahl (Bl. 1908 [4], 3, 27) gemachte Andeutung hat mich endlich darauf hingewiesen, dass dieser Unterschied lediglich auf der Verschiedenheit der für die Schmelzpunktsbestimmung angewandten Methoden beruhe. Die französischen Chemiker haben diese auf erhitztem Quecksilberspiegel vorgenommen, wodurch der Schmelzpunkt in der Tat um 30 Grade höher gefunden wird als bei Anwendung von concentrierter Schwefelsäure.

[2]) Bl. 1908 [4], 3, 30.

zeitweiligem Schütteln lässt man das Reaktionsgemisch noch eine Viertelstunde stehen, saugt dann den Niederderschlag ab und wäscht einige Male mit Wasser und Alkohol nach, bis er rein weiss erscheint. Nach dem Trocknen im Vacuum und Umkristallisieren aus verdünnter Salpetersäure zeigt die Substanz den schon von Wieland und Semper gefundenen Schmelzpunkt von 222—224°. Ausbeute 5 g.

10 g feingepulverten Furoxandicarbonamides wurden in zwei Portionen à 5 g in je einen Liter bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Barytwassers unter Schütteln und zeitweiligem schwachen Erwärmen nach und nach eingetragen. Nachdem in etwa einer Stunde alles Diamid zersetzt und dafür ein reichlicher Niederschlag von hellgelbem Baryumsalz entstanden war, wurde dieser scharf abgesogen, mehrmals mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Ausbeute 31.5 g.

Dieses Gemenge von Baryumcarbonat und hydroxamsauren Baryum wurde unter Eiskühlung mit einem Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wie schon früher mit Baryumacetat und etwas Barytwasser genau zurückneutralisiert und vom Baryumsulfat filtriert. Das im Vaccum über Kali und Schwefelsäure eingedampfte Filtrat hinterliess gelbe kristallinische Krusten, die zwecks Befreiung von anhaftendem Eisessig (Baryumacetat!) mit absolutem Aether des öfteren digeriert wurden. Auffallender Weise begann die abgegossene ätherische Flüssigkeit sich rasch zu trüben und setzte alsbald feine weisse Kristalle ab,[1]) die mit Eisessig und Aether gewaschen,

[1]) Die Anwesenheit von Eisessig hatte offenbar eine beträchtliche Löslichkeit der Säure in absolutem Aether bewirkt, es wurde deshalb Eisessig allein auf seine Brauchbarkeit als Kristallisationsmittel untersucht. In der Tat setzt eine concentrierte, angeimpfte Lösung der Säure in Eisessig schon nach eintägigem Stehen eine beträchtliche Menge von Kriställchen ab.

filtriert und im Vacuum getrocknet, sowohl durch Analyse wie durch Schmelzpunkt und Reaktionen als Isonitrosomalonhydroxamsäure erkannt wurden.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

für 0.1562 g 26.4 ccm N ($14^0$, 723 mm)

$C_3H_4O_5N_2$

Ber.: 18.91% N

Gef.: 19.13% N

Reaktionen:

Mit Eisenchlorid: tiefbordeauxrote Färbung,

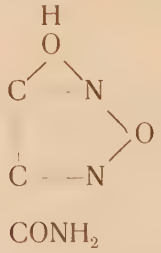
mit Kupferacetat: das charakteristische moosgrüne Kupfersalz,

mit Mercuronitrat: dicker hellzitronengelber Niederschlag.

Schmelzpunkt $133/134^0$.

Mischprobe mit früher aus Methylalkohol erhaltener reiner Säure $134^0$.

Beim Abbau des Furoxandicarbonamides mit Barytwasser war neben Isonitrosomalonhydroxamsäure als zweites Abbauprodukt Kohlensäure nachgewiesen worden. Musste schon daraufhin die Wahl'sche Formulierung eines Furoxanmonocarbonamides:




fallen gelassen werden, so sollte durch eine quantitative Bearbeitung der Reaktion jedem weiteren Einwand gegen die Formel eines Dicarbonamides die Spitze abgebrochen werden.

Die Einwirkung von Barytwasser auf das Furoxandicarbonamid verläuft zunächst einmal unter Abspaltung

von Ammoniak. Dieses wurde in einem Ueberschuss von $^1/_{10}$ n Salzsäure aufgefangen und dann mit $^1/_{10}$ n Kalilauge zurücktitriert:

0.5335 g Diamid verbrauchten 53.57 ccm $^1/_{10}$ n HCl
entspr. 0.0911 $NH_3$ = 17.07%

0.5699 g Diamid verbrauchten 63.37 ccm 0.0922 n HCl
entspr. 0.0993 $NH_3$ = 17.42%

Berechnet für Furoxandicarbonamid: 2 Mol $NH_3$ = 19.76%
„ „ Wahls Furoxanmonocarbonamid: $NH_3$ = 13.17%

Die durch diese Ammoniakabspaltung intermediär entstehende Furoxandicarbonsäure spaltet sofort Kohlensäure ab, die sich dann neben hydroxamsaurem Salz als Baryumcarbonat in dem resultierenden gelben Niederschlag wiederfindet. Zur quantitativen Bestimmung der Kohlensäure kam folgender Apparat zur Verwendung: Eine Saugflasche, welche das mit wenig Wasser befeuchtete Baryumsalzgemisch enthielt, war mit doppeltdurchbohrtem Gummistopfen versehen, durch dessen Oeffnungen ein mit Salzsäure beschickter Tropftrichter und eine mittels Natronkalkrohr gegen Luftkohlensäure geschützte Kapillare führten. An diese Saugflasche schlossen sich zwei Barytwasser enthaltende Vorlagen, deren Einführungsröhren zwecks gründlicherer Absorption am Ende trichterförmig erweitert waren. Das Ganze war an die Pumpe angeschlossen.

Hat man die Salzsäure zu dem Gemisch der Baryumsalze fliessen lassen, so wartet man, bis die Gasentwicklung nach vollständiger Auflösung der Salze träge geworden ist und beginnt dann schwach zu evacuieren; nach etwa einer halben Stunde wird dann zu scharfem Vacuum übergegangen, sodass nach weiteren zehn Minuten alle Kohlensäure vom Barytwasser absorbiert ist. Hierauf werden die Vorlagen abgenommen, rasch ver-

stopft und deren Inhalt so schnell als möglich durch ein gut anliegendes Filter gegossen, einige Male mit Wasser nachgewaschen bis zum Verschwinden alkalischer Reaktion, in Salzsäure wieder gelöst und heiss mit Schwefelsäure als Baryumsulfat gefällt, filtriert, im Platintiegel geglüht und gewogen. Auf diese Weise wurden erhalten:

von 0.7440 g Amid 0.9320 g $BaSO_4$ entspr. 0.1816 g $CO_2$ = 24.49%

von 0.5699 g Amid 0.7776 g $BaSO_4$ entspr. 0.1468 g $CO_2$ = 25.75%

Für 1 Mol $CO_2$ aus dem Furoxandicarbonamid berechn.: 25.58%

Für 1 Mol $CO_2$ aus Wahl's Furoxanmonocarbonamid berechn.: 34.10%

Endlich wurde noch die aus der Kohlensäurebestimmung hervorgehende salzsaure Lösung auf reines hydroxamsaures Baryum verarbeitet. Zu diesem Zwecke wurde bis zur genauen Neutralisation Barytwasser zugegeben, wodurch das isonitrosomalonhydroxamsaure Salz in gelblichweissen Flocken zurückgewonnen wurde. Nach dem Filtrieren und Auswaschen bis zum Verschwinden der Chlorreaktion wurde der Niederschlag auf dem Filter getrocknet und gewogen. Hiedurch wurden ausgehend von 0.5699 g Amid 0.8223 g reines hydroxamsaures Salz erhalten, 0.9331 g hatten sich hiefür aus folgenden Arten berechnet:[1])

0.5699 g Amid gaben 1.5904 g Baryumsalzgemisch. Die aus diesem Salzgemisch erhaltene Kohlensäure betrug

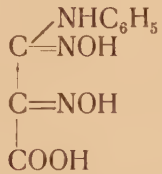
[1]) Dieser Verlust erklärt sich teilweise aus der immerhin merklichen Löslichkeit des frisch gefällten hydroxamsauren Salzes in Wasser; in dem nach dem Filtrieren erhaltenen Waschwasser, welches kein Chlor mehr enthielt, war immer noch Baryum nachzuweisen, mit Eisenchlorid trat nach Zugabe eines Tropfens Salzsäure tiefbordeauxrote Hydroxamsäurereaktion ein.

0.1468 g, entsprechend 0.6573 g Baryumcarbonat. Demnach mussten für das reine Salz verbleiben:

1.5904
—0.6573
**0.9331 g**

### I. b. Abbau der Furoxandicarbonsäure mit aromatischen Aminen.

Isonitrosomalonsäureanilidoxim:



Zunächst wurde das von Wieland und Semper entdeckte weisse Baryumsalz der Furoxandicarbonsäure aus 20 g Ester und 27.5 g Baryt (= 1 Mol, in 900 ccm $H_2O$ gelöst) dargestellt. Zu dem aus dieser Reaktion hervorgehenden Kristallbrei wurden, ohne dass erst filtriert wurde, 22 g (= 2 Mol) reinen salzsauren Anilins (in 15 ccm Wasser gelöst) hinzugegeben und das Ganze im Erlenmeyerkolben auf dem Wasserbad vorsichtig bis gegen 40° erhitzt. Hiebei entwickelt sich lebhaft Kohlensäure, die Lösung nimmt alsbald eine intensive Gelbfärbung an und scheidet nach einiger Zeit einen gelben Niederschlag aus, der deutlich neben dem teilweise noch vorhandenen weissen Baryumsalz zu erkennen ist. Nach einer Viertelstunde kommt das Gemisch für 2 Stunden auf die Schüttelmaschine, wobei durch zeitweiliges Oeffnen des Stopfens dafür Sorge zu tragen ist, dass infolge lebhafter Kohlensäureentwicklung nicht zu grosser Druck entsteht. Hierauf wird sie einen Tag lang stehen gelassen. Die stark gefärbte Lösung enthält dann nur mehr

den gelben Niederschlag eines entstandenen Anilinsalzes, der sich nach dem Absaugen und 3maligem Nachwaschen mit Wasser als barytfrei erweist. Ausbeute 18—19 g = 70 % der Theorie.

Aus der Mutterlauge sind durch Aussalzen und zweitägiges Stehenlassen 3—4 g zu gewinnen.

Die Verbindung, das Anilinsalz des Isonitrosomalonsäureanilidoxims, ist in Alkohol leicht, in Wasser schwerer löslich. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser zeigt sie einen Schmelzpunkt von 133°.

Die Stickstoffbestimmung des Salzes weist auf den Gehalt von einem Mol Kristallwasser hin:

0.1601 gaben 23.3 ccm N (17°, 729 mm)
0.1514 „ 22.3 ccm N (15°, 731 mm)

$C_{15}H_{16}O_4N_4 + H_2O$

Ber.: 16.77% Gef.: 16.44%
16.79%

Als Anilinsalz wurde die Verbindung auf folgende Weise erkannt: Beim Behandeln mit Alkali in der Kälte scheidet sich auf der Flüssigkeit ein dunkles Oel ab, das nach dem Ausäthern, Abdampfen des Aethers, Diazotieren und Kuppeln mit R-Salz, sowie durch Abscheidung von Anilinsulfat beim Zugeben von Schwefelsäure sich als Anilin erwies.

Eisenchloridreaktion: dunkelgrün.

Beim Kochen mit Alkali erfolgt, offenbar unter Abspaltung der Anilidoximgruppe als Isonitril, Zersetzung, die auch schon durch Kochen des Anilinsalzes mit Wasser bewirkt werden kann.

Um vom Anilinsalz zum freien Isonitrosomalonsäureanilidoxim zu gelangen, werden in 300 ccm zum Sieden erhitzten Wassers rasch 18 g des Salzes eingetragen und hiezu 50 ccm doppeltnormaler Salzsäure

zugesetzt, worauf die Lösung eine intensive Rotfärbung [1]) annimmt. Nun wird heiss filtriert. Beim Erkalten sinken die flimmernden, etwas rosa gefärbten Blättchen des freien Anilidoxims zu Boden. Nach 3—4stündigem Stehen werden die Kristalle abgesaugt. Ausbeute 7—8 g = 65% der Theorie.

Durch Aussalzen und mehrtägiges Stehenlassen können noch 1—2 g gewonnen werden.

Später wurden ausgehend von 20 g ganz frisch destillierten Esters 11 g Anilidoxim erhalten.

Da mehrere, wiederholt aus Wasser umkristallisierte Proben unscharf zwischen 160° und 164° schmolzen und die Substanz durch Umkristallisieren nicht vollständig von dem ihr anhaftenden roten Körper befreit werden konnte, so wurde sie folgendermassen gereinigt:

1 g Isonitrosomalonsäureanilidoxim wurde portionenweise in eine Lösung von 0.8 g trockener Soda (= 1½ Mol) in etwa 10 ccm Wasser eingetragen und erwärmt. Das rosa gefärbte Anilidoxim ging rasch in Lösung, diese aber schied nach kurzer Zeit ein weisses Natriumsalz ab. Dieses wurde dann mit 1.2 ccm concentrierter Salzsäure zersetzt und sofort filtriert. Nach etwa einer halben Stunde fanden sich an den Wandungen des Gefässes kleine, rein weisse Kristallwarzen; das so gewonnene Isonitrosomalonsäureanilidoxim besass nach dem Trocknen im Vacuum einen Schmelzpunkt von 165/166°.

0.1549 g gaben 0.2745 $CO_2$, 0.0606 $H_2O$
0.1291 g „ 0.2274 „ , 0.0525 „

---

[1]) Diese Färbung erklärt sich aus der Entstehung eines tiefroten Nebenprodukts, das erst im späteren Verlauf der Arbeit (S. Seite 79) als das zum Isonitrosomalonsäureanilidoxim gehörige Isoxazolon erkannt wurde.

0.1225 g gaben 20.7 ccm N (16°, 730 mm)
0.1286 g „ 21·8 ccm N (14°, 709 mm)

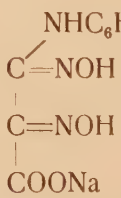
$C_9H_9O_4N_3$

Ber.: C 48.43 H 4.03 N 18.83%
Gef.: C 48,33 H 4.36%
C 48.08 H 4.55%
N 19.17%
N 18.81%

Der Körper giebt in neutraler Lösung eine schwarzgrüne (in Verdünnung bläulichgrüne) Eisenchloridreaktion, die jedoch gegen Mineralsäuren empfindlich ist und auch bei längerem Stehen, offenbar unter Oxydation in ein schmutziges Hellbraun übergeht. Mit Alkalien gekocht, entwickelt das Anilidoxim Isonitril, ebenso bei längerem Kochen mit Wasser.

In kaltem Wasser ist es schwer, in heissem leicht, in Alkohol schwerer löslich, in Aether unlöslich.

Saures Natriumsalz des Isonitrosomalonsäureanilidoxims:



Dieses lässt sich erhalten, wenn man das Anilidoxim-Anilinsalz, in Alkohol gelöst, mit Salzsäure zersetzt und den Ueberschuss an Säure mit Natriumacetat abstumpft:

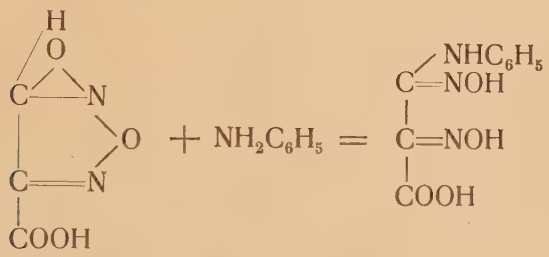
0.1824 g gaben 26.5 ccm N (16°, 719 mm)
0.1734 g „ 0.2615 g $CO_2$, 0.0670 g $H_2O$
0.1601 g „ 0.0417 g $Na_2SO_4$

$C_9H_8O_4N_3Na$

Ber.: C 41.06 H 3.80 N 15.97 Na 8.74%
Gef.: C 41.13 H 4.32 N 16.23 Na 8.43%

### Isonitrosomalonsäureanilidoxim aus Furoxanmonocarbonsäure.

Der schon bei Behandlung der Furoxanmonocarbonsäure mit Barytwasser[1]) in die Erscheinung getretene Uebergang zum Isonitrosomalonhydroxamsäuretypus wurde bei der Einwirkung von Anilin auf Furoxanmonocarbonsäure exakt nachgewiesen durch die Entstehung des Anilidoxims:



Etwas Furoxanmonocarbonsäure, dargestellt nach Vorschrift von Wieland und Semper, wurde in Aether gelöst und Anilin zugegeben. Schon nach einer Viertelstunde begannen sich gelbweisse Nädelchen abzusetzen, deren Menge beim Stehen über Nacht sich vermehrte; sie wurden abgesogen und getrocknet. Ihre wässerige Lösung gab die charakteristische grüne Eisenchloridreaktion, ihr Schmelzpunkt lag nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser bei 135° (früher 133°). Durch Umsetzung dieses Anilidoximanilinsalzes mit verdünnter Salzsäure wurde endlich das freie Anilidoxim mit dem Schmelzpunkt 165° (früher 165/166°) isoliert; eine Mischprobe schmolz bei 165°.

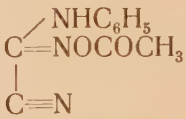
---

Versuche des Isonitrosomalonsäureanilidoxim mit concentrierten Alkalien oder durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren zur Oxalsäurereihe abzubauen, bewirk-

[1]) S. Seite 44.

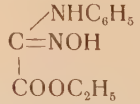
ten in beiden Fällen gleich vollständige Zersetzung.[1]) Mit Benzoylchlorid konnte kein Benzoylkörper erhalten werden, das aus der Reaktion hervorgehende Produkt war Benzanilid (163°). Mit Essigsäureanhydrid hingegen gelang nicht nur eine Acetylierung an der β Oximgruppe, sondern es fand zugleich eine Abspaltung von Kohlensäure und Wasser statt:

Cyanacetylformanilidoxim:



1 g Isonitrosomalonsäureanilidoxim wird im weiten Reagensglase mit 3—4 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und auf dem Wasserbad auf 60° erwärmt, worauf lebhafte Kohlensäureentwicklung einsetzt. Die Temperatur würde nun infolge Selbsterwärmung bis auf 110° steigen. Dies ist jedoch im Interesse einer guten Ausbeute zu vermeiden; durch Kühlen in kaltem Wasser halte man die Temperatur unterhalb 75°. Wird nach etwa 5 Minuten die Gasentwicklung träge, so erwärme man zur Vervollständigung der Reaktion noch kurze Zeit auf dem Wasserbad bis gegen 90°. Die dunkelbraune syrupartige Flüssigkeit wird nun mit der dreifachen Menge Wassers zur Zersetzung des Anhydrids erhitzt. Beim

[1]) Mit Natriumnitrit und Salzsäure konnte kein „Azdioxdiazinkörper" erhalten werden, wie Jovitschitsch einen solchen aus dem Oxalesteranilidoxim



mittels salpetriger Säure dargestellt hat.
(B. 30, 2428; 31, 3036; 39, 3821).

Erkalten scheiden sich prachtvolle, farblose Prismen ab, die filtriert und im Vacuum getrocknet werden.

Ausbeute 0.8 g = 88% der Theorie.

Die Verbindung ist in kaltem Wasser schwer, in heissem etwas leichter, in Alkohol leicht, in Aether mässig leicht löslich. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus 50%igem Alkohol liegt ihr Schmelzpunkt scharf bei 135°.

0.2792 g gaben 50.5 ccm N (16°, 731 mm)
0.2438 g „ 0.5290 $CO_2$, 0.1030 $H_2O$

$C_{10}H_9O_2N_3$

Ber.: C 59.11, H 4.43, N 2068%
Gef.: C 59.18, H 4.72%
N 20.55%

Durch den Eintritt des Acetylrestes in die Anilidoximgruppe wird die Bildung eines grünen Eisenkomplexsalzes [1]) verhindert.

Mit verdünnten Säuren längere Zeit gekocht erleidet der Körper vollständige Zersetzung (Abbau zur Oxalsäure).

½ g der Acetylverbindung wurde mit 20%iger Salzsäure eineinhalb Stunden unter Rückfluss gekocht. Die Lösung nahm nach einer Viertelstunde eine kirschrote Färbung an, die sich mehr und mehr vertiefte. Nach Beendigung des Kochens wird die Lösung im Vacuum eingedampft. Eigenschaften des Rückstandes:

1. Beim Kochen mit Natronlauge entwickelte sich reichlich Ammoniak (Nachweis mit feuchtem Curcumapapier). Die Cyangruppe war demnach verseift worden.

2. Fehling'sche Lösung wurde momentan reduziert: Hydroxylaminabspaltung.

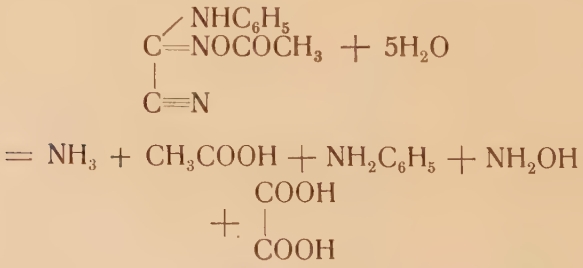
3. Nach dem Alkalischmachen, Ausäthern, Abdunsten des Aethers und Behandeln des Rückstandes mit Chlor-

[1]) Ley und Krafft B. 40, 697 (1907).

kalklösung trat starke Violettfärbung auf: Anilinabspaltung.

4. So hatte eine Zerlegung bis zur Oxalsäure stattgefunden, deren Anwesenheit einmal mittels Chlorcalcium in essigsaurer Lösung, dann aber folgendermassen einwandfrei bewiesen wurde:

Die salzsaure Lösung des Abdampfrückstandes wurde mit Natriumacetat neutralisiert, mit Barytwasser die Oxalsäure ausgefällt und das entstandene Oxalat filtriert. Mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure wurde dieses dann wieder zersetzt, vom Baryumsulfat filtriert, das Filtrat eingedampft und im Vacuum über Kali und Schwefelsäure scharf getrocknet. Nun wurde mit Aether ausgezogen und Anilin zugegeben, worauf das Anilinoxalat als weisses Kristallpulver niederfiel. Es wurde filtriert, mit Aether gewaschen, im Vacuum getrocknet und durch seinen Schmelzpunkt bei 177° (wobei gleichzeitig eine Probe reindargestellten Anilinoxalates bei 178° schmolz) als Anilinoxalat erkannt.



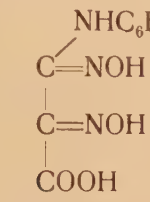
$$= NH_3 + CH_3COOH + NH_2C_6H_5 + NH_2OH + \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

---

**Furoxandicarbonsäure und Anisidin:**

Die Einwirkung von Anisidinchlorhydrat auf furoxandicarbonsaures Baryum verläuft ebenso wie beim Anilin. Auf die Isolierung des zuerst entstehenden Anisidinsalzes wurde verzichtet und gleich auf das freie Anisididoxim losgegangen:

Isonitrosomalonsäureanisididoxim:



20.5 g (= 1 Mol) Baryt werden in 600 ccm Wasser gelöst, unter steter Kühlung mit 15 g Furoxandicarbonester versetzt und geschüttelt. Nach etwa einer halben Stunde wird das entstandene weisse Baryumsalz auf der Nutsche abgesogen und mit wenig Wasser und Alkohol nachgewaschen. Das noch feuchte Salz rührt man sodann mit 100 ccm Wasser im Filtrierstutzen zum gleichmässigen Brei an und giebt bei gewöhnlicher Temperatur 20 g salzsaures Anisidin (in 50 ccm Wasser gelöst) hinzu. Dieses Gemisch muss nun mindestens einen halben Tag kräftig turbiniert werden; beim Stehen über Nacht erstarrt es dann zu einer graubraunen festen Masse, die neben Baryumchlorid das Anisidinsalz des Isonitrosomalonsäureanilidoxims enthält. Da dieses Salz grosse Löslichkeit in Wasser zeigt, so ist es geraten, möglichst concentriert zu arbeiten, derart, dass man das Reaktionsgemisch, wie es ist, auf der Nutsche fest abpresst ohne jegliches Nachspülen oder Nachwaschen mit Wasser. Nach dem Trocknen im Vacuum wird mit 50 ccm verdünnter Salzsäure übergossen, wodurch alles sich zu einer schokoladebraunen [1]) Flüssigkeit löst. Nach abermaligem Turbinieren und Stehenlassen über Nacht erhält man eine reichliche Ausscheidung des freien Anisididoxims. Ausbeute 9 g (= 55% der Theorie).

---

[1]) Diese starke Braunfärbung ist auf nebenher entstehendes Anisidido-isonitroso-isoxazolon zurückzuführen; siehe S. 82.

Der Körper ist in Wasser mässig leicht, in Alkohol schwer löslich, in Aether unlöslich. Seine wässerige Lösung reagiert sauer und giebt mit Eisenchlorid die charakteristische grüne Farbreaktion. Beim Kochen seiner alkalischen Lösung tritt Isonitril auf.

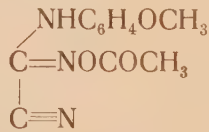
Wie das analoge Anilinprodukt wurde auch diese Verbindung über ihr Natriumsalz gereinigt und zeigte dann einen Schmelzpunkt von 161°. Kristallform: weisse glänzende Blättchen.

0.1102 g gaben 16.8 ccm N (21°, 720 mm)
0.1753 g „ 0.3019 $CO_2$, 0.0698 $H_2O$
0.1446 g „ 0.2530 $CO_2$, 0.0592 $H_2O$

$C_{10}H_{11}O_5N_3$

Ber.: C 47.43 H 4.30 N 16.60%
Gef.: C 46.97 H 4.45 N 16.77%
47.72 4.58

Cyan-acetyl-formanisididoxim:



13.5 g Anisididoxim werden in Portionen von je 1.5 g im grossen Reagensglase mit 4 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und auf dem Wasserbad erwärmt. Schon bei 45° beginnt schwache Reaktion, die bei 55—60° kräftig einsetzt. Diese Temperatur ist einzuhalten, jedenfalls mögen 65° nicht überschritten werden. Gegen Schluss, wenn die Reaktion sich verlangsamt, wird noch einige Minuten auf dem Wasserbad bis gegen 90° erwärmt und dann das überschüssige Anhydrid mit heissem Wasser zersetzt. Beim Erkalten scheidet sich der Körper in kurzen glänzenden Nädelchen ab, die zur Reinigung aus 50%igem Alkohol umkristallisiert werden. Schmelz-

punkt 171/172° (u. Z.). Ausbeute 8.6 g (= 70% der Theorie).

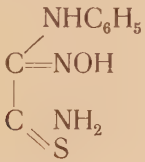
0.1735 g gaben 28.5 ccm N (21°, 721 mm)
0.2188 g „ 0.4522 $CO_2$, 0.0964 $H_2O$
$C_{11}H_{11}O_3N_3$
Ber.: C 56.64 H 4.72 N 18.02%
Gef.: C 56.37 H 4.92 N 18.10%

Durch den Eintritt der Acetylgruppe in den Isonitrosorest ist die grüne Eisenchloridreaktion ausgelöscht.

### c. Übergang in die Indigoreihe.

#### 1. Ueber α Isatoxim zum Indigo.

Oxalanilidoximthioamid:



0.9 g Cyanacetylformanilidoxim wurden mit etwa 5 ccm gelben Schwefelammons zusammen auf dem Wasserbad erhitzt. Nach wenigen Minuten tritt für einen Augenblick Lösung ein, aus der sogleich prächtige hellgelbe Kriställchen in guter Ausbeute ausfallen. Sollte sich der Acetylkörper während der Reaktion nicht vollständig in Schwefelammon lösen, so lasse man 10—15 Minuten auf dem Wasserbad stehen und sorge durch fleissiges Umrühren und Zerdrücken der Kristalle dafür, dass dem Schwefelammon genügend Angriffsfläche geboten wird. Auf diese Weise wird alles in das Thioamid umgewandelt, ohne dass intermediär Lösung eingetreten wäre. Ausbeute 0.7 g (= 77% der Theorie).

Das Thioamid ist in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol leicht, in Aether beträchtlich löslich. Nach dem

Umkristallisieren aus 50%igem Alkohol zeigt es einen Schmelzpunkt von 169/171° (Sintern bei 160°).

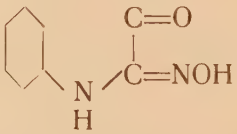
0.2011 g gaben 0.2441 $BaSO_4$

$C_8H_9ON_3S$

Ber.: S 16.41% Gef.: S 16.65%

Die Verbindung erweist sich beim Reiben mit Glasstab oder Messingspatel stark elektrisch. Die Analyse sowohl, wie das Wiederauftreten der grünen Eisenchloridreaktion zeigt, dass die Acetylgruppe aus dem Anilidoximkomplex abgespalten ist.

α Isatoxim.



8 ccm reiner concentrierter Schwefelsäure werden auf dem Wasserbad bis auf 60° erwärmt und dann während einer Minute 1 g Thioamid eingetragen, worauf weiter erwärmt wird. Es tritt rasch Lösung ein, diese färbt sich gelbgrün, wird aber bald dunkelbraun. Nach 3 Minuten geht sie in Dunkelviolett über, gleichzeitig entwickelt sich in Strömen schweflige Säure. Das Erhitzen auf dem Wasserbad wird solange fortgesetzt, bis nach etwa insgesamt einer Viertelstunde die Violettfärbung einer rotbraunen gewichen ist; damit ist die Reaktion beendet. Die Flüssigkeit wird nun etwas abgekühlt und unter Umrühren in ein mit Eisstückchen und 12 g calcinierter Soda beschicktes Becherglas gegossen. Die Lösung zeigt anfangs blutrote Färbung, der amorphe Niederschlag, der sich in ihr absetzt, ist bei der Reaktion freigewordener Schwefel. Die ganze Flüssigkeit wird zum Schluss im Scheidetrichter mehrmals kräftig mit Essigester durchgeschüttelt, der Essigester über wasser-

freien Natriumsulfat getrocknet und anfangs auf dem Dampfbade, späterhin im Vacuumexsiccator vollständig eingedampft. Das zurückbleibende α Isatoxim kristallisiert in feinen zitronen- bis orangegelben Nadeln, ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Nach einmaligem Umkristallisieren aus heissem Wasser ergab sich ein Schmelzpunkt von 198—200° (Sintern bei 180°, Bräunung bei 188°).

0.1411 g gaben 22.7 ccm N (20°, 710 mm)

$C_8H_6O_2N_2$

Ber.: N 17.28% Gef.: N 17.51%

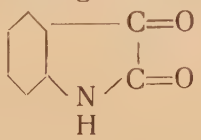
Die Identität dieses Körpers mit dem von Baeyer[1]) aus Aethylindoxylsäure mittels salpetriger Säure dargestellten „Nitroso-indoxyl" späteren α Isatoxim wurde nachgewiesen:

1. durch den Schmelzpunkt 198/200°, den Baeyer „gegen 200°" angiebt;

2. durch folgende Reaktion:

Die neutrale oder auch schwach salpetersaure Lösung giebt mit Silbernitrat nach kurzer Zeit einen braunen Niederschlag, der durch einen weiteren Zusatz von ammoniakalischer Silberlösung violett wird.

3. durch Ueberführung in Isatin

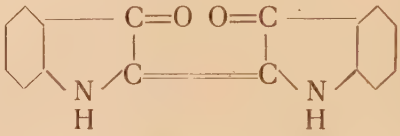


Etwas α Isatoxim wird bei Eiskälte mit Zinkstaub und Eisessig versetzt, wodurch die dunkelgelbe Lösung fast momentan entfärbt wird, sich aber durch den Luftsauerstoff von oben her wieder langsam oxydiert. Giebt man nun etwas concentrierte Eisenchloridlösung zu, so erhält man eine dunkelbordeauxrote Lösung. Aus dieser das Isatin in festem Zustande zu isolieren, schüttelte ich

[1]) B. 15, 782.

sie des öfteren mit Essigester, die abgetrennte Essigesterlösung zweimal mit Natriumbicarbonat durch, wusch sie zweimal mit Wasser und dampfte auf dem Wasserbad ein. Den Rückstand bildeten die rotgelben Nädelchen von Isatin, die aus Wasser umkristallisiert den Schmelzpunkt 201° besassen. Mischprobe mit reinem Isatin 200°.

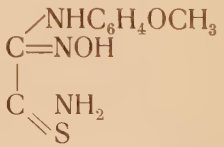
4. Durch Ueberführung in Indigo:



0.1106 g Isatoxim wurden in wenig Sprit gelöst, tropfenweise Schwefelammon zugegeben und kurze Zeit gekocht. Die anfangs braungelbe Lösung geht bald in ein sich zusehends vertiefendes Grün über und lässt schliesslich die dunkelblauen Flocken des entstandenen Indigos niederfallen; Ausbeute 0.0897 g.

**2. Ueber p Methoxy- α-Isatoxim zum Di-p-methoxyindigo.**

Oxalanisididoximthioamid:



26 g Cyanacetylformanisididoxim werden sehr fein gepulvert und dann in Portionen zu 2 g mit je 3—4 ccm Sprit aufgekocht und zu dieser alkoholischen Suspension 8—10 ccm gelbes Schwefelammon hinzugegeben, wodurch die anfangs rötliche Farbe der Lösung in Gelb umschlägt. Beim Kochen auf dem Wasserbad und später auf freier Flamme geht das Meiste unter dunkelbrauner Farbe in Lösung. Was ungelöst bleibt, ballt sich von kleinen glitzernden Nädelchen zu schmutzig gelben Kristallkrumen

zusammen, deren Menge sich beim Abkühlen der Lösung stark vermehrt, sodass die ganze Flüssigkeit schliesslich zum dicken Brei zusammensinkt. Ausbeute 17.5 g.

Aus 50prozentigem Alkohol umkristallisiert erscheint die Substanz in ockergelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 174°.

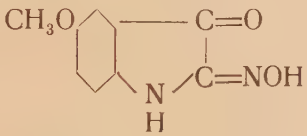
0.1751 g gaben 0.1896 g $BaSO_4$

$C_9H_{11}O_2N_3S$

Ber.: 14.28% S Gef.: 14.27% S

Der Körper ist in Alkohol, heissem Wasser, auch in Alkalien leicht, in Aether beträchtlich, in kaltem Wasser schwer löslich. Er giebt die grüne Eisenchloridreaktion.

p Methoxy- α-Isatoxim.



12 ccm einer Mischung aus 5 Teilen englischer und 1 Teil rauchender Schwefelsäure (30% $SO_3$) werden auf dem Wasserbade auf 60° erwärmt und im Verlaufe von 5 Minuten 2 g feingepulverten Thioamids unter gutem Rühren mit dem Glasstab eingetragen. Dieses löst sich zuerst mit grünlichgelber Farbe, die jedoch bald in ein kräftiges Rotbraun übergeht, wobei gleichzeitig in Strömen schweflige Säure entweicht. Nach 20 Minuten giesst man den rotbraunen dicken Syrup auf Eis, filtriert vom niederfallenden Schwefel ab und neutralisiert den grössten Teil der Säure mit fester Soda. Hierauf wird 6—8mal mit Essigester durchgeschüttelt und die hiebei entstehende tiefdunkelrote Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Sie wird dann durch Abdampfen an der Kapillare eingeengt, der Rest im Vacuumexsiccatur zur Trockene gebracht. Der tief dunkelrot gefärbte Rück-

stand giebt beim Anreiben mit verdünnter Natronlauge ein Natriumsalz, das in tief orangegelben Blättchen mit Bronzeglanz kristallisiert. Durch Ansäuern erhält man aus diesem Salz endlich das freie Isatoxim, das nach dem Umkristallisieren aus Eisessig in herrlich glänzenden dunkelroten Nadeln zum Vorschein kommt. Schmelzpunkt 232° (u. Z.), Bräunung bei 200°, Sintern bei 225°.

Das Natriumsalz, das in seinem Aussehen etwas an Helianthin erinnert, sintert bei 165°, bräunt sich bei 180°, um schliesslich bei 240° zu einer schokoladebraunen, festen Masse zusammenzusinken.

Eine Stickstoffanalyse des p Methoxy-α-Isatoxims lieferte folgende Zahlen:

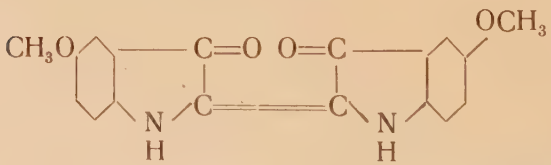
0.1350 g gaben 17.3 ccm N (15°, 722 mm)

$C_9H_8O_3N_2$

Ber.: 14.58% N Gef.: 14.76% N

Die Verbindung löst sich in Alkohol, wie in Wasser ziemlich schwer, in Eisessig leichter. Aus der alkoholischen Lösung erhält man mit Silbernitrat ein orangegelbes, auf Zusatz von Ammoniak ein dunkelblaugraues Silbersalz.

Di-p-methoxy-Indigo:



0.4 g p Methoxy α Isatoxim wurden mit 20 ccm Alkohol übergossen, auf dem Wasserbade erwärmt und tropfenweise Schwefelammon zugegeben. Die Lösung, die im Anfang einen rötlichen Stich besitzt, verfärbt sich bald gegen Braungrün und Grün, und nach kurzer Zeit — eventuell ist noch Kochen auf freier Flamme nötig —

scheidet sich der entstandene Indigo in dicken, dunkelblauen Flocken ab. Er wird filtriert, getrocknet und zur Befreiung von noch anhaftendem Schwefel mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht. So gereinigt stellt er ein dunkelblaues Pulver mit Kupferglanz und rötlichem Strich dar. Beim Erhitzen sublimiert er in herrlich violetten Dämpfen und setzt sich beim Erkalten in feinen Nädelchen an den Wandungen des Gefässes nieder.

Der Körper ist, wie der von Fr. Riechе[1]) dargestellte Di-o-methoxy-indigo, in Chloroform gut löslich. In Aether, Eisessig und Xylol löst er sich mässig leicht, in Alkohol dagegen schwer; aus Xylol umkristallisiert erscheint er in tiefdunkelblauen Nädelchen.

Eine stark verdünnte Lösung dieses Indigos zeigt einen schwachen Stich ins Rötliche; die spektroskopische Untersuchung einer solchen Lösung in Chloroform ergab ein vollständiges Ausbleiben selektiver Absorption im Gegensatz zum nicht substituierten, sowie dem Di-p-Methylindigo (= Di-Tolylindigo), welche beide einen deutlichen Absorptionsstreifen zwischen 580 und 640 $\mu$ erkennen lassen.

**d. Furoxandicarbonester und concentrierte Schwefelsäure.**

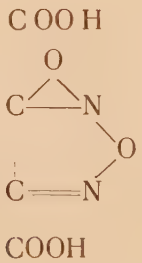
Die Angabe von Jovitschitsch,[2]) er habe durch Einwirkung von concentrierter Schwefelsäure auf den Furoxandicarbonester die schon von Wieland und Semper[3]) eifrig gesuchte Furoxandicarbonsäure erhalten, hat mich veranlasst, seine Versuche zu wiederholen, da nach meinen Erfahrungen unter den gewählten Bedingungen die Dicarbonsäure nicht beständig sein konnte:

---

[1]) B. 22, 2351.
[2]) A. 347, 233.
[3]) Semper, Diss. München 1907. S. 45.

8 g Ester wurden mit 6.8 g concentrierter Schwefelsäure genau nach Vorschrift von Jovitschitsch 5 Stunden stehen gelassen, dann in viel Wasser gegossen und das niedersinkende „schön esterartig riechende Oel“ mittels Scheidetrichter von der wässerigen Flüssigkeit abgetrennt. Diese wird mehrmals ausgeäthert, der Aether über Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur abgedampft. Der Rückstand blüht in grossen, weissen Kristallrosetten auf dem Boden der Kristallisierschale aus. Ausbeute bei 10 g angewandten Furoxandicarbonesters 3 g.

Jovitschitsch findet für diese Verbindung einen Schmelzpunkt von 96° und hält sie für Furoxandicarbonsäure

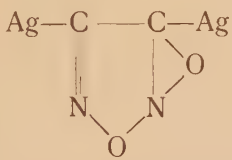



Dieser Körper ist jedoch im Rohzustande noch mit Furoxandicarbonester verunreinigt; er wird deshalb vorsichtig auf Ton gestrichen und schliesslich aus Gasolin umkristallisiert. So behandelt erscheint er in feinen, weissen flimmernden Blättchen vom Schmelpunkt 103°. Dieser deckt sich mit dem von Bouveault und Bongert für den Furoxandicarbonsäuremonoäthylester zu 103,5° gefundenen. Da auch die übrigen Eigenschaften der Jovitschitsch'schen Verbindung mit denen des Monoäthylesters übereinstimmen, so war damit eine Erklärung der vermeintlichen Dicarbonsäure gefunden.

Um jedoch ganz sicher zu gehen, habe ich wie die französischen Chemiker den Monoäthyl- in den Diäthylester übergeführt:

2 g des Monoäthylesters wurden mit 30 ccm alkoholischer Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur zwei Tage stehen gelassen und dann auf Eis gegossen, wobei sich der entstandene Diäthylester in dicken Oeltropfen ausschied. Nun folgte Ausäthern, mehrmaliges Waschen der Aetherlösung mit Wasser, Abdestillieren auf dem Wasserbad. Der zurückbleibende Ester reagierte mit concentriertem Ammoniak unter Bildung einer orangefarbenen Lösung (Amido-isonitroso-isoxazolon!) und Ausscheidung des weissen Furoxandicarbonamids, dessen Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren bei 224° lag.

Das „schön esterartig riechende Oel" hält Jovitschitsch für ein neues Produkt, stellt von demselben mittels Ammoniak und Silbernitrat zweierlei Silbersalze dar, deren eines er als das Silbersalz des freien Glyoximperoxyds anspricht:



eine Annahme, die schon deshalb als irrig bezeichnet werden muss, weil Scholl[1]) gezeigt hat, dass das zu erwartende Furoxan gar nicht zweibasisch sein kann. Das fragliche Oel stellt nun nichts anderes dar als bei der Reaktion unangegriffenen Furoxandicarbonester, was ich auf folgende Weise exakt nachgewiesen zu haben glaube:

Das Oel wurde in Aether aufgenommen und zur Befreiung von Schwefelsäure mehrfach mit Wasser durchgeschüttelt, sodann der über Chlorcalcium getrocknete

[1]) B. 23, 3504.

Aether auf dem Dampfbade abdestilliert. Rohausbeute: 6.2 g Ester.

Dieser ging unter 8 mm Druck konstant bei 157° über. Schliesslich wurde er unter guter Kühlung mit concentriertem Ammoniak geschüttelt, wobei sich unter den gleichen Erscheinungen wie sonst das weisse Diamid der Furoxandicarbonsäure ausschied. Nach dem Umkristallisieren aus verdünnter Salpetersäure schmolz es bei 225°. Ausbeute 1.9 g.

Aus der orangefarbenen vom Diamid filtrierten Lösung liess sich das gelbe Amido-isonitroso-isoxazolon [1]) (Schmelzpunkt 160°) isolieren.

## II. Amido-isonitroso-isoxazolone und Amido-isonitroso-isoxazole.

### a. Amido-isonitroso-isoxazolon und sein Abbau.

Die gegen die bisherige etwas abgeänderte Darstellungsweise des Furoxandicarbonamides, die ich statt in wässeriger, in ätherischer Lösung vornahm, hat zur Entdeckung des Amido-isonitroso-isoxazolons geführt:

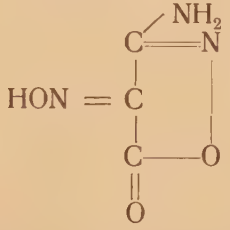
10 g Ester wurden in 100 ccm Aether gelöst und unter Kühlung im Kältegemisch $^3/_4$ Stunden ein langsamer Strom von trockenem Ammoniak eingeleitet. Nach kurzer Zeit schon begann sich die Flüssigkeit zu trüben und alsbald fiel ein gelblicher Niederschlag zu Boden, dessen Farbe sich im Verlaufe der Reaktion bis ins tief Orangerote verstärkte. Der über dem Niederschlag befindliche Aether liess sich ohne weiteres klar abgiessen, worauf der Rückstand an der Luftpumpe von dem ihm noch anhaftenden Aether befreit und mit 20 ccm kalten Wassers digeriert wurde. Hiedurch entstand eine tief dunkelrote Lösung, während der in Wasser nicht gelöste Teil des Niederschlages farblos wurde. Dieser erwies sich nach

[1]) S. Seite 73.

dem Filtrieren, Trocknen und Umkristallisieren aus verdünnter Salpetersäure durch seinen Schmelzpunkt 223° als Furoxandicarbonamid.

Die bei der Reaktion verwandte Aetherlösung wurde von geringfügigen Trübungen filtriert und im Vacuumexsiccator eingedampft. Dabei hinterblieben grosse glasklare Kristalltafeln, deren Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus Ligroïn bei 47° (Urethan 50°) gefunden wurde. Eine Mischprobe mit reinem Urethan schmolz unscharf zwischen 46° und 50°.

Amido-isonitroso-isoxazolon:



Die oben erhaltene tiefrote wässerige Lösung wurde unter Kühlung mit concentrierter Salzsäure bis zur beginnenden Kongobläuung neutralisiert, wobei die Farbe der Lösung von Dunkelrot in Gelb umschlug, nach kurzer Zeit trat eine Trübung auf, die sich zu feinen gelben Kristallflittern verdichtete. Diese besassen, aus Wasser umkristallisiert, einen Schmelzpunkt von 160° (unter explosionsartiger Verpuffung).

0.1805 g gaben 53.4 ccm N (21°, 717 mm)

0.2010 g „ 0.2068 g $CO_2$, 0.0475 g $H_2O$

$C_3H_3O_3N_3$

Ber.: C 27.90% H 2.33% N 32.55%

Gef.: C 28.00% H 2.64% N 32.41%

Ausbeutebestimmungen:

Angewandt 2 g Ester, erh. 0.48 g Diamid u. 0.25 g Isoxazolon

„ 10 g „ „ 3.1 g „ „ 1.7 g „

„ 40 g „ „ 13.7 g „ „ 3.6 g „

Die Verbindung zeigt kristallinische Dimorphie; aus Wasser kristallisiert sie in Nadeln, aus Eisessig in Blättchen. Sie löst sich in Alkohol leicht, in Wasser wie in Eisessig mässig leicht, in Aether schwer, in Chloroform überhaupt nicht. Ihre wässerige Lösung rötet Lakmus und giebt folgende Salzfällungen:

mit Barytwasser im ersten Moment einen orangefarbenen Niederschlag, der sich jedoch rasch entfärbt,

mit Eisenchlorid schwache Braunfärbung,

mit Kupferacetat einen braungrünen Niederschlag, in Ammoniak mit dunkel grünblauer Farbe löslich,

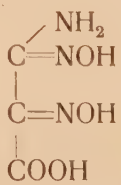
mit Bleiessig ein gelbes Bleisalz, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich,

mit Mercuronitrat } gelbe amorphe Niederschläge, im Ueber-
mit Mercurinitrat } schuss des Fällungsmittels löslich,

mit Silbernitrat ein hellzinnoberrotes Salz, welches sich in Ammoniak mit dunkelgelber Farbe löst und auf Zusatz von Salpetersäure wieder ausfällt. Zweierlei Silbersalze, wie sie nach Analogie der Violursäure und des Isatoxims zu erwarten wären, wurden nicht aufgefunden.

Mit Alkali gekocht entwickelt die Verbindung Ammoniak.

Isonitrosomalonsäureamidoxim:



1.5 g Amido-isonitroso-isoxazolon wurden in heissem Wasser gelöst und 100 ccm bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Barytwassers zugegeben. Das sich ausschei-

dende orangegelbe Baryumsalz des Isoxazolons wird nach ganz kurzer Zeit (besonders bei schwachem Erwärmen auf dem Wasserbad) farblos. Nach halbstündigem Stehen wird abgesogen, mit Wasser mehrmals gewaschen und getrocknet. (Ausbeute 2.9 g.)

Dieses Baryumsalz wurde nun unter Eiskühlung mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Ueberschuss zersetzt, mit Baryumacetat wieder zurückneutralisiert, auf gehärtetem Filter vom Baryumsulfat filtriert und die klare Lösung im Vacuumexsiccator eingedampft. Durch Anreiben mit etwas Alkohol wurde der syrupartige Rückstand zum Kristallisieren gebracht. Aus heissem Wasser umkristallisiert erhält man den Körper in feinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 166°. Die Identität dieses Produktes mit dem von Wieland und Hess bereits erhaltenen (Schmelzpunkt: 166°), zeigte sich unter anderem auch in der äusserst charakteristischen, dunkelvioletten Farbreaktion mit Eisenvitriol und Natriumacetat. [1])

Es muss bemerkt werden, dass dieses Isonitrosomalonsäureamidoxim in gleicher Weise wie die entsprechenden arylsubstituierten Amidoxime [2]) durch Einwirkung von Ammonchlorid und concentriertem Ammoniak auf furoxandicarbonsaures Baryum entsteht, wie dies die auch hiebei zu beobachtende prachtvoll violette Eisenvitriolreaktion beweist. Indessen ist die Verbindung, da sie sich in Wasser leicht, in Alkohol dagegen sehr schwer löst, von dem nebenher entstehenden Baryumchlorid sehr schwierig zu trennen, weshalb auf eine Isolierung in diesem Falle verzichtet wurde.

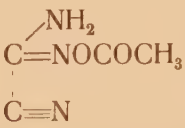
Ein weiterer Darstellungsversuch des Isonitrosomalonsäureamidoxims durch Ringsprengung seines Isoxazolons mit alkoholischem Kali scheiterte an der Schwerlöslichkeit des Isoxazolons in diesem. Deshalb wurde

[1]) Mit Eisenchlorid erhält man eine tiefrotbraune Färbung.

[2]) Siehe S. 56 ff.

für den Abbau mit Essigsäureanhydrid das Amidoxim gleich in Form seines Baryumsalzes verwendet.

Cyan-acetyl-formamidoxim:



1.7 g Amido-isonitroso-isoxazolon wurden auf die oben angegebene Weise in das entsprechende farblose Baryumsalz verwandelt und dieses nach dem Filtrieren und scharfen Trocknen mit Essigsäureanhydrid unter starker Kühlung in Reaktion gebracht. Sofort setzt eine lebhafte Kohlensäureentwicklung ein, die nach wenigen Minuten träge wird. Zur Vervollständigung der Reaktion erwärmt man noch kurze Zeit auf dem Wasserbad, zersetzt das Anhydrid mit Wasser, neutralisiert mit fester Soda, äthert 5—6mal aus und trocknet die Aetherlösung mit Chlorcalcium. Nach dem Abdampfen des Aethers hinterbleibt ein Körper, der nach dem Umkristallisieren aus wenig Wasser in rein weissen prismatischen Spiessen kristallisiert. Der Schmelzpunkt bei 137° ist keineswegs scharf. Schon bei 125° beginnt unter Gelbwerden allmähliches Sintern. Diese Erscheinungen blieben auch nach wiederholtem Umkristallisieren immer die gleichen.

0.1401 g gaben 42.0 N (20°, 724 mm)
0.1899 g „ 0.2628 $CO_2$, 0.0726 $H_2O$

$C_4H_5O_2N_3$

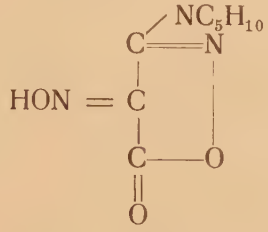
Ber.: C 37.79 H 3.93 N 33.07 %
Gef.: C 37.83 H 4.28 N 33.27 %

Die Verbindung ist in Wasser und Essigester leicht, in Alkohol und Aether sehr leicht, in Gasolin schwer löslich. Durch Acetylierung der Amidoximgruppe wird das Auftreten einer Färbung mit Eisenchlorid verhindert.

Kocht man jedoch die Substanz kurze Zeit mit Barytwasser und säuert mit verdünnter Salzsäure gerade an, so erhält man tiefbraunrote Eisenchloridreaktion, die auf entstandenes acetylfreies Cyanformamidoxim hinweist. Teilweise tritt auch etwas Zersetzung ein (Auftreten von Ammoniak, Abscheidung von Baryumcarbonat).

### b. Substituierte Amido-isonitroso-isoxazolone.

Piperidido-isonitroso-isoxazolon:



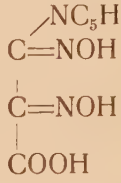
Nach dem von Bouveault und Bongert[1]) angegebenen Verfahren wurden 8 g Furoxandicarbonester in 50 ccm absoluten Aethers gelöst und unter Kühlung 10 g Piperidin hinzugegeben. Die Flüssigkeit färbt sich rasch intensiv dunkelrot und lässt beim Stehen über Nacht dicke gelbe Kristallbündel anschiessen, die filtriert, mit etwas Aether gewaschen und getrocknet werden. Ausbeute: 8.0 g.

Um aus diesem Piperidinsalz des Piperidido-isonitroso-isoxazolons das freie Isoxazolon zu erhalten, löst man es in wenig Wasser und säuert mit Salzsäure an, wodurch man den gelben bei 148° schmelzenden Körper bekommt (Bouveault und Bongert: ‚sur le mercure' Schmelzpunkt 162°). Wie die übrigen Isoxazolone dieser Reihe kristallisiert auch dieses dimorph, in Nadeln und in Blättchen.

---

[1]) Bl. 27, [3] 1170.

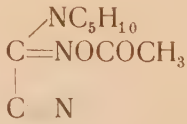
Isonitrosomalonsäurepiperididoxim:



6.6 g des eben behandelten Piperidinsalzes wurden in 100 ccm Wasser gelöst und 380 ccm Barytwasser zugegeben. Momentan fällt das orange gefärbte Baryumsalz des Isoxazolons, das sich beim Erwärmen auf dem Wasserbad unter vollständiger Entfärbung alsbald in das Baryumsalz der offenen Kette verwandelt. Ausbeute: 7 g.

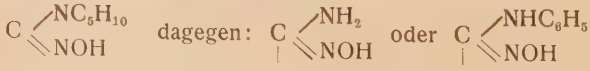
Dieses Salz zeigt keinerlei explosive Eigenschaften, in die Flamme gebracht brennt es hell leuchtend ab. Versetzt man es mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure, neutralisiert mit Baryumacetat bis zum Verschwinden der Kongoreaktion zurück und filtriert, so erhält man eine nahezu farblose Lösung ohne Eisenchloridreaktion. [1]) Diese enthält Isonitrosomalonsäurepiperididoxim, das sich jedoch als solches nicht isolieren lässt, denn es geht beim Eindampfen der Lösung im Vacuumexsiccator spontan wieder in die orangefarbenen bei 147° schmelzenden Nädelchen des entsprechenden Isoxazolons über.

Cyanacetylformopiperididoxim:



4.6 g des Piperididoxim-Baryumsalzes werden staubfein gepulvert und unter Eiskühlung mit 7 ccm Essigsäure-

[1]) Das für die Bildung eines farbigen Eisenkomplexsalzes notwendige Amidwasserstoffatom fehlt beim Piperididoxim



anhydrid übergossen. Hiebei tritt sofort lebhafte Reaktion ein. Beginnt nach wenigen Minuten die Kohlensäureentwicklung träge zu werden, so erwärmt man noch kurze Zeit auf dem Wasserbad, bis kein Gas mehr entweicht. Hierauf zersetzt man das Anhydrid mit Wasser. Die entstehende hellgelbe Lösung lässt ein schweres, braunes Oel zu Boden sinken, das beim Abkühlen in feinen farblosen Nadeln kristallisiert. Ausbeute: 1.1 g.

Die Verbindung ist in Alkohol, Chloroform, Benzol, Essigester, Aether sehr leicht, in Wasser wie in Gasolin schwer löslich. Aus Gasolin zweimal umkristallisiert zeigt sie einen Schmelzpunkt von 53—54° (Sintern bei 48°).

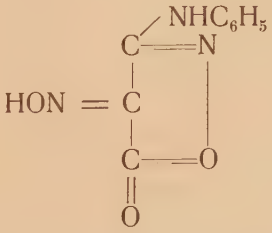
0.1506 g gaben 29.6 cmm N (21°, 723 mm)
0.2100 g „ 0.4277 $CO_2$, 0.1295 $H_2O$

$C_9H_{13}O_2N_3$

Ber.: C 55.38 H 6.66 N 21.53%
Gef.: C 55.54 H 6.89 N 21.71%

Mit Mineralsäuren gekocht erleidet der Körper vollständige Zersetzung, wobei Essigsäure, Blausäure und Hydroxylamin auftreten.

Anilido-isonitroso-isoxazolon:



Wie schon früher [1]) erwähnt, war schon bei der Darstellung des Isonitrosomalonsäureanilidoxims in salzsaurer Lösung ein intensiv rot gefärbtes Nebenprodukt entstanden. Schon damals wurde vermutet, dieses sei durch

[1]) Siehe S. 53.

Anhydrisierung des Anilidoxims entstanden, von dem es sich ausser durch seine Farbe auch durch seine Löslichkeit in Aether unterschied. Indessen machten die damals erzielten geringen Ausbeuten eine nähere Untersuchung der Verbindung unmöglich, bis folgende Darstellungsweise gefunden wurde:

1.5 g Isonitrosomalonsäureanilidoxim wurden mit 5 ccm Eisessig auf dem Wasserbade 5—6 Stunden erwärmt. Nach dieser Zeit ist alles Oxim in das Isoxazolon umgewandelt, das sich in dicken dunkelbraunroten Kristallkrusten auf dem Boden des Gefässes niedersetzt. Nach dem Erkalten saugt man ab, wäscht mit wenig Eisessig nach und trocknet auf Ton im Vacuum über Kali und Schwefelsäure. Der Körper wird aus 80prozentigem Alkohol, in welchem etwa noch beigemengtes Anilidoxim ungelöst bleibt, umkristallisiert und schmilzt dann scharf bei 148°.

0.1568 g gaben 28.4 ccm N (16°, 724 mm)
0.1656 g „ 0.3177 $CO_2$, 0.0499 $H_2O$

$C_9H_7O_3N_3$

Ber.: C 52.68 H 3.41 N 20,48%
Gef.: C 52.33 H 3.37 N 20.38%

Die Verbindung ist in Alkohol sehr leicht, in Aether leicht, in Wasser schwer löslich. Ueber freier Flamme erhitzt, verpufft sie unter lebhafter Feuererscheinung. Ihre tiefrote alkoholische Lösung reagiert sauer und giebt folgende Reaktionen:

Mit Zinkstaub und Eisessig wird sie fast momentan entfärbt,

mit Kupferacetat erhält man einen braunen amorphen Niederschlag,

mit Bleiessig ein gelbes Bleisalz,

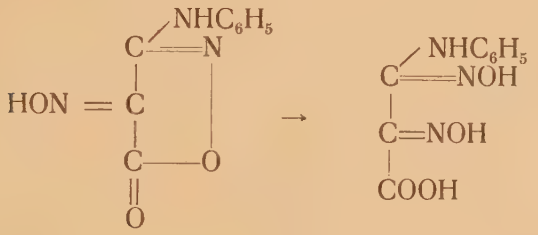
mit Mercuronitrat einen orangefarbenen Niederschlag,

mit Mercurinitrat einen weinroten kristallinischen Niederschlag, in Ammoniak löslich,

mit Eisenchlorid schwache Braunfärbung.

Auch dieses Isoxazolon zeigt Dimorphie: einerseits feine Nadeln, andererseits rhombische Blättchen. Auch ihre Färbung wechselt je nach den Darstellungsbedingungen vom dunklen Granatrot bis zum Fuchsrot.

Durch Kochen mit Alkalien oder Barytwasser erleidet der Körper Zersetzung unter Bildung von Isonitril. Vermeidet man die Erwärmung, so erhält man durch Aufspaltung das entsprechende Anilidoxim zurück.



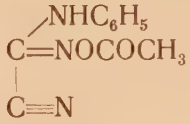
0.65 g des Isoxazolons werden in 10—15 ccm Sprit gelöst und mit 50 ccm Barytwasser übergossen, worauf das stark gelb gefärbte Baryumsalz des Isoxazolons sich ausscheidet. Dieses entfärbt sich schon nach fünf Minuten Schüttelns zum weissen Baryumsalz des Isonitrosomalonsäureanilidoxims; es wird filtriert, mit Wasser und Alkohol des öfteren gewaschen und im Vacuum getrocknet. Ausbeute: 1.1 g.

Ein Teil des Baryumsalzes wurde mit wenig Salzsäure zersetzt, wobei sich nach kurzer Zeit das freie Anilidoxim ausschied, welches identifiziert wurde:

1. durch die charakteristische dunkelgrüne Eisenchloridreaktion,

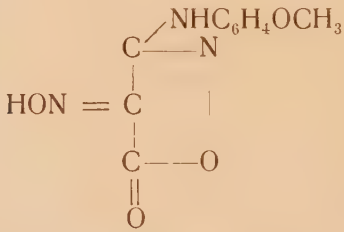
2. durch den Schmelzpunkt 159°; Mischprobe mit früher dargestelltem Rohprodukt 158—159°.

Ein anderer Teil des Baryumsalzes wurde unter Eiskühlung mit wenig Essigsäureanhydrid übergossen, wobei sofort lebhafte Reaktion eintrat. Im Uebrigen wurde genau wie oben[1]) verfahren; das entstehende Cyanacetylformanilidoxim wird nach dem Umkristallisieren



aus verdünntem Alkohol in weissen Prismen vom Schmelzpunkt 134—135° erhalten (Mischprobe 134°).

Anisidido-isonitroso-isoxazolon:



Kocht man Isonitrosomalonsäureanisididoxim mehrere Stunden mit Eisessig, so erhält man eine tief dunkelrote Lösung, aus der sich jedoch nur in geringer Menge das entstandene Isoxazolon ausscheidet. Durch Zugeben von Wasser wird dieses vollständig ausgefällt und mehrmals aus 40prozentigem Alkohol umkristallisiert, wodurch man es in glänzenden granatroten rhombischen Blättchen vom Schmelzpunkt 137° gewinnt.

0.1363 g gaben 21.2 ccm N (15° 722 mm)

$C_{10}H_9O_4N_3$

Ber.: 17.87% N Gef.: 17.51% N

Die Substanz zeigt im übrigen alle für substituierte Amido-isonitroso-isoxazolone charakteristischen Eigen-

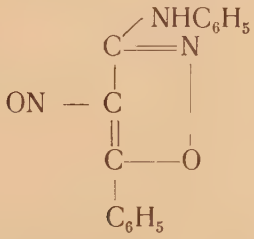
[1]) Siehe S. 76 und 78.

schaften: Aufspaltung durch Barytwasser, nach dem Ansäuern dieses Salzes grüne Eisenchloridreaktion, auf freier Flamme erhitzt rasches Verpuffen unter Feuererscheinung, kristallinische Dimorphie: Rhombische Blättchen oder lange Nadeln, die oft zu federartigen Gebilden gruppiert sind.

### c. Dibenzoylfuroxan und Anilin.

1 Anilido 2 Nitroso 3 Phenylisoxazol:

(Holleman, Boeseken)

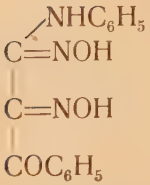


Zur Darstellung dieses Körpers wurden nach Boesekens[1]) Vorschrift 5 g Dibenzoylfuroxan[2]) mit 25 ccm Aether übergossen und 5 g Anilin zugegeben. Das Gemisch wurde 2 Stunden unter Rückfluss gekocht, von ausgeschiedenem Benzanilid filtriert und die Lösung auf dem Dampfbade vom Aether befreit. Der resultierende, dicke, rotbraune Syrup wurde mit 15 ccm Eisessig übergossen und einen halben Tag stehen gelassen, worauf das Isoxazol in rotbraunen glänzenden Nadeln auskristallisiert. Ausbeute: 3—4 g.

Beim Erhitzen auf freier Flamme verpufft der Körper schwach. Löst man ihn in Aceton und giebt Natronlauge zu, so tritt sehr rasch Entfärbung der Lösung ein, welche dann die deutliche grüne Eisenchloridreaktion des Aufspaltungsproduktes zeigt:

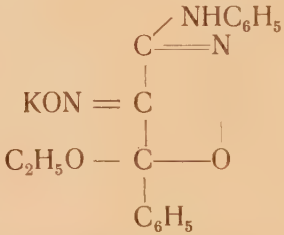
[1]) R. 16, 314.

[2]) Darstellung nach Holleman: Rec. 11, 258.



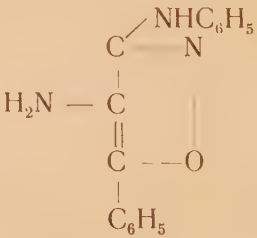
Die gleiche aufspaltende Wirkung hat Barytwasser.

Durch Behandlung mit Alkoholat tritt Addition unter Entfärbung der Lösung ein, die auf Zusatz von Wasser einen farblosen Körper fallen lässt



der keine Eisenchloridreaktion zeigt und durch Säuren wieder in den gefärbten Typus unter Alkoholatabspaltung verwandelt wird. Es findet also bei Anwesenheit von Alkohol zuerst Addition, mit wässerigem Alkali sofort Aufspaltung statt.

1 Phenyl 2 Amido 3 Anilido-isoxazol:



0.7 g Nitroso-isoxazol wurden in 50 ccm Alkohol heiss gelöst, dann gekühlt, rasch 4 ccm Eisessig und ½ Messerspitze Zinkstaub eingetragen und geschüttelt, wodurch

die Lösung fast momentan hellgelb, bisweilen vollständig farblos wird. Sodann wurde filtriert, 600 ccm Wasser zugegeben und die entstandene weisse Milch stark ausgesalzen. Dabei schied sich das Reduktionsprodukt auf der Oberfläche der Lösung in dicken schwammigen Ballen ab, die filtriert, mit Wasser mehrmals gewaschen und getrocknet werden.

Ausbeute von 2.8 g 1 Phenyl 2 Nitroso 3 Anilidoisoxazol 1.9 g
„ „ 2.1 g „ „ „ 1.6 g

Die Verbindung ist in Alkohol leicht, in Benzol mässig leicht, in Eisessig gut, in Gasolin schwer, in Wasser unlöslich.

Dreimal aus Benzol umkristallisiert schmelzen ihre glänzenden gelblich weissen Blättchen bei 147° (Sintern bei 144°).

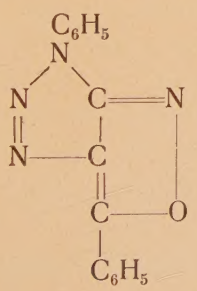
0.1713 g gaben 16.0 ccm N (14°, 704 mm)
0.1863 g „ 0.4916 $CO_2$, 0.917 $H_2O$

$C_{15}H_{13}ON_3$

Ber.: C 71.71 H 5.17 N 16.73%
Gef.: C 71.97 H 5.50 N 16.73%

Die Verbindung giebt mit Salzsäure in ätherischer Lösung ein in glänzenden, rein weissen Nadeln kristallisierendes Chlorhydrat.

1. 2. gem. C Diphenyl-triazolo-isoxazol:



1.4 g 1 Phenyl 2 Amido 3 Anilido-isoxazol werden in 10 ccm Eisessig gelöst und hiezu 0.4 g Natriumnitrit (in 5 ccm Wasser gelöst) zugegeben. Dabei entsteht zuerst die stark rote Farbe des intermediär gebildeten Diazokörpers, die jedoch rasch wieder verschwindet; gleichzeitig scheidet sich in reichlicher Menge ein gelbweisser kristallinischer Niederschlag ab, der filtriert, zweimal mit verdünntem Eisessig gewaschen und getrocknet wird. Ausbeute: 1.4 g.

Kristallisiert man die Verbindung wiederholt aus Eisessig um, so erhält man sie in glänzenden gelbweissen Schuppen, die bei 151° unter stürmischer Zersetzung zu einer tiefroten Flüssigkeit zusammensinken (merkliche Bräunung bei 140°).

0.1375 g gaben 26.8 ccm N (15°, 712 mm)

0.1594 g „ 0.4034 g $CO_2$, 0.0587 g $H_2O$

$C_{15}H_{10}ON_4$

Ber.: C 68.70 H 3.82 N 21.36%

Gef.: C 69.02 H 4.12 N 21.64%

Der Körper löst sich in Benzol, Essigester leicht, in Eisessig mässig leicht, in Gasolin schwer, in Alkohol sehr schwer. Ueber freier Flamme erhitzt, schmilzt er zuerst ruhig, unter Auftreten von Isonitrilgeruch zu einer himbeerroten Masse zusammen, die dann plötzlich mit leuchtender, gelber Flamme und unter starker Russentwicklung verpufft.

Mit Phenol und concentrierter Schwefelsäure giebt die Verbindung eine prachtvoll fuchsinrote Färbung, die mit viel Natronlauge in ein schwaches Rosa übergeht, demnach keine Liebermannsche Reaktion darstellt. Mit concentrierter Schwefelsäure allein erhält man nach kurzer Zeit eine schöne dunkelgrüne Färbung.

## Curriculum vitae.

Ich, Erwin Gmelin wurde geboren zu München am 1. August 1883 als der Sohn des Professors an der K. Kunstgewerbeschule Leopold Gmelin. Nach 4jährigem Unterricht an der Simultanschule I meiner Vaterstadt trat ich 1893 in das Kgl. Wilhelmsgymnasium daselbst, das ich 1902 mit dem Reifezeugnis verliess. Nach Ableistung meiner Militärpflicht im K. b. II. Infanterie-Regiment „Kronprinz“ begann ich im Herbst 1903 das Studium der Chemie an der K. b. Ludwig-Maximilians-Universität zu München. Im Sommer 1907 unternahm ich dann zwecks Erlangung der Doktorwürde unter Leitung von Herrn Privatdozenten Dr. H. Wieland eine grössere wissenschaftliche Arbeit, deren Resultate unter dem Titel „Untersuchungen über Furoxane“ niedergelegt sind.